

M. GUERNET
M. HAMON

Abrégé de chimie analytique

tome 1
Chimie des solutions

2^e édition

MASSON 

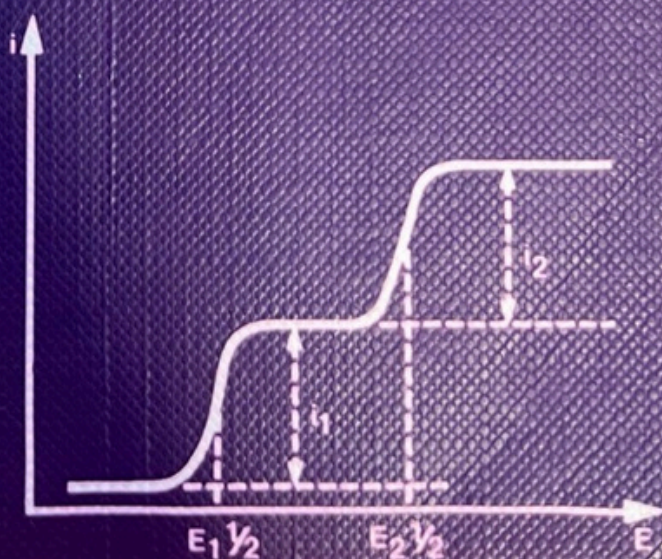


TABLE DES MATIÈRES

Avant-propos	VI
CHAPITRE PREMIER. — Solvants et solutions	1
1. <i>Généralités</i>	1
Mécanisme de la dissolution	1
Comportement du soluté dans le solvant	3
Réaction du solvant sur le soluté	4
2. <i>Classification des solvants</i>	8
Classification selon la nature chimique	8
Classification selon la polarité : solvants polaires et apolaires	10
Classification selon le pouvoir diélectrique : solvants dissociants et peu dissociants	10
Classification en fonction des interactions spécifiques avec le soluté : solvants protiques ou aprotiques	12
Classification d'après le caractère acide ou basique	12
Solvants ionisés	12
3. <i>Etude des solutions</i>	13
Caractères des solutions	13
Expression de la concentration des solutions	13
Solubilité d'un soluté dans un solvant	15
 CHAPITRE II. — Réactions de transfert de protons (acides et bases)	17
1. <i>Etude de la théorie de Brönsted</i>	17
Principe	17
Vocabulaire	18
Conséquences de la théorie de Brönsted	19
2. <i>Etude des réactions de protolyse dans les solutions inertes</i>	19
Généralités	19
Force des acides et des bases	21
Echelles d'acidité et de basicité	23
3. <i>Etude des réactions de protolyse dans des solvants protoactifs peu dissociants</i>	28
Cas d'un solvant acide	28
Cas d'un solvant basique	30
Limitation des échelles d'acidité ou de basicité par le solvant protoactif. Effet de nivellement	30
Comparaison des échelles d'acidité dans différents solvants	32
Pouvoir prototropique du solvant	33

4. Etude des réactions de protolyse dans des solvants protoactifs dissociants	34
Réactions des acides et des bases avec le solvant	34
Dissociation du solvant	35
Force des couples acide-base	36
Prévision des réactions	37
Expression numérique de SH_2^+ : le pH	38
Echelles d'acidité et de basicité	40
Facteurs extrinsèques d'acidité et de basicité	41
Classification des solvants en fonction de leur pouvoir prototropique et de leur constante diélectrique	45
Echelles de pH dans différents solvants	45
Relations entre le pH et le pK_a	46
Comportement des ampholytes dans les solvants dissociants	52
5. La neutralisation acide-base	55
Définition et importance de la neutralisation	55
Courbes de neutralisation	56
Conséquences pratiques en analyse titrimétrique	66
Intérêt des courbes de neutralisation	67
6. Solutions tampons	67
Définition	67
Mécanisme de l'effet tampon	67
Exemples de solutions tampons	69
Prévision de l'effet tampon grâce aux courbes de neutralisation	70
Evaluation de l'effet tampon	70
Effet tampon à pH très bas (ou très élevé)	72
7. Protométrie	73
Définition	73
SOLUTIONS TITRÉES	73
Solutions acides	73
Solutions alcalines	73
ETALONNAGE DES SOLUTIONS TITRÉES	76
MÉTHODES PERMETTANT L'APPRÉCIATION DU POINT D'ÉQUIVALENCE	78
Indicateurs colorés	79
Mécanisme du virage	79
Zone de virage dans l'eau	81
Choix de l'indicateur	82
Indicateurs utilisables dans les zones de pH extrêmes	82
Indicateurs mixtes	83
Indicateurs en milieux non aqueux	83
Rôle de la concentration en indicateur	84
Indication potentiométrique	84
DOSAGE DES ACIDES	84
Acides forts dans l'eau	84
Acides faibles dans l'eau	84
Acides très faibles dans l'eau	85
Dosage des sels d'acide fort et de base faible	86
DOSAGE DES BASES	86
Bases fortes dans l'eau	86
Bases faibles dans l'eau	86
Bases très faibles dans l'eau	88
Dosage des sels d'acide faible et de base forte	88

DOSAGE DES SELS D'ACIDE FORT ET DE BASE FORTE. - DOSAGE DES SELS D'ACIDE FAIBLE ET DE BASE FAIBLE ET DES AMPHOLYTES.....	89
Effet de solvant.....	89
Effets chimiques.....	89
DOSAGE DES MOLÉCULES ORGANIQUES NEUTRES.....	90
Dosage du groupement fonctionnel alcoolique.....	90
Dosage du groupement ester. Indice de saponification.....	91
Dosage du groupement carbonyle. Indice d'hydroxylamine.....	91
 CHAPITRE III. - Réactions de complexation.....	93
1. <i>Composés de coordination</i>	93
Rappels sur la structure des complexes.....	93
Différents types de complexes.....	94
Relations entre protolyse et complexation. Théorie de Lewis....	95
2. <i>Etude analytique des réactions de complexation. Stabilité des complexes</i>	95
Aspect qualitatif. Complexes parfaits et imparfaits.....	95
Aspect quantitatif. Constantes de dissociation et de stabilité.....	96
Notion de pM.....	98
Facteurs intervenant sur la stabilité des complexes.....	98
Constante conditionnelle de stabilité.....	102
3. <i>Complexométrie</i>	106
Applications analytiques des complexes.....	106
MERCURIMÉTRIE.....	109
COMPLEXONOMÉTRIE.....	113
Techniques de dosage.....	119
 CHAPITRE IV. - Réactions de précipitation.....	123
1. <i>Produit de solubilité</i>	123
Solubilité d'un sel peu soluble dans l'eau pure.....	123
2. <i>Solubilité dans les solutions d'électrolytes homoioniques</i>	125
Influence d'un excès de réactif précipitant.....	126
3. <i>Solubilité dans les solutions d'électrolytes hétéroioniques</i>	127
L'électrolyte hétéroionique est un acide.....	127
L'électrolyte hétéroionique est un sel qui peut réagir avec l'un des ions du précipité.....	128
L'électrolyte est un sel sans action sur les ions du précipité.....	129
4. <i>Précipitation fractionnée</i>	130
Les différents ions précipitant ont des charges identiques.....	130
Les différents ions précipitant ont des charges différentes.....	131
Précipitation fractionnée en fonction du pH.....	132
5. <i>Surcharge des précipités</i>	132
6. <i>Argentométrie</i>	133
Applications analytiques de la précipitation.....	133
Rappel sur les sels d'argent peu solubles.....	133

Etalons	133
Solutions titrées	133
Méthodes de dosage	134
CHAPITRE V. — Réactions d'oxydo-réduction	139
1. <i>Oxydo-réduction</i>	139
Généralités	139
Normalité des solutions	140
Potentiel redox	141
Système redox soluble	143
Potentiel apparent	144
Potentiel au point d'équivalence	148
Applications	149
2. <i>Réactions électro-chimiques d'oxydation et de réduction</i>	150
Signification de l'intensité	152
Mécanisme de transport. Limitation de la vitesse des réactions électro-chimiques	154
Electrolyte indifférent	155
Loi de Fick	158
Courbe intensité potentiel. Intensité limite de diffusion	159
Potentiel de demi-vague	160
Oxydation et réduction du solvant	162
3. <i>Evolution des courbes intensité potentiel au cours des réactions chimiques</i>	164
Applications	165
4. <i>Méthodes instrumentales électrochimiques</i>	168
POTENTIOMÉTRIE	168
Détermination des potentiels d'oxydo-réduction au cours des réactions	169
AMPÉROMÉTRIE	180
L'un des composés n'est pas électroactif	181
Les deux composés sont électroactifs	182
Réalisation pratique des dosages ampérométriques	183
POLAROGRAPHIE	183
Aspect des tracés polarographiques	184
Applications pratiques	186
COULOMÉTRIE	188
Coulométrie directe	189
Titration coulométrique ou coulométrie indirecte	190
5. <i>Méthodes d'analyse titrimétrique en oxydi-réductimétrie</i>	191
Halogénimétrie	191
Potentiels redox	191
Principales réactions	192
CHLOROMÉTRIE	193
Degré chlorométrique	194
Principales réactions	194
Indicateurs	194
Méthode de Gay-Lussac	195
Méthode de Bunsen	195
Oxydation par la chloramine T	195

BROMOMÉTRIE	196
Réactifs utilisés	196
Applications	197
IODOMÉTRIE	198
Influence du pH	199
Indicateurs	199
Solutions titrées	199
Etalons	201
Dosage des composés réducteurs (iodométrie)	203
Dosage des composés oxydants	208
Iodométrie en milieu non aqueux. Dosage de l'eau	211
PERIODIMÉTRIE	213
Réactifs utilisés	213
Solutions utilisées	214
Applications	214
MANGANIMÉTRIE	223
Rôle du pH :	223
Manganimétrie en milieu acide	224
CHROMIMÉTRIE	229
Indicateur redox	230
Solution titrée	230
Applications	230
CÉRIMÉTRIE	232
Potentiel redox en fonction de la nature de l'acide	232
Solutions titrées	233
Indicateurs	234
Applications	234
INDEX ALPHABÉTIQUE DES MATIÈRES	235

CHAPITRE I

SOLVANTS ET SOLUTIONS

1. — GENERALITES

La très grande majorité des réactions chimiques a lieu, non pas entre des produits solides, mais en phase liquide. Dans ce dernier état, en effet, le milieu homogène facilite les interactions entre les différentes espèces, tandis que dans un mélange hétérogène seules de faibles surfaces sont en contact.

C'est la raison pour laquelle, avant d'envisager les grands types de réactions analytiques et les principales méthodes utilisées, il est souhaitable d'étudier les solvants et les solutions.

Mécanisme de la dissolution. — L'observateur qui met en contact un cristal de chlorure de sodium avec de l'eau, ou un morceau de paraffine avec de l'éther de pétrole, constate la disparition du solide et la formation d'une phase liquide homogène. Ce phénomène peut être, quant à son résultat, rapproché de la liquéfaction par la chaleur d'un solide ; il convient d'observer que le résultat commun en est la rupture de l'édifice cristallin.

Un solide est, en effet, constitué par un ensemble de particules, ions ou molécules, associées entre elles par un réseau de liaisons dues soit à des forces coulombiennes classiques, soit à des forces, dites de Van der Waals, dues à la formation de liaisons secondaires.

Ces liaisons proviennent de l'attraction de charges plus ou moins faibles — positives et négatives — qui apparaissent dans une molécule.

Si ces charges partielles sont permanentes, la molécule est dite polaire. Si, au contraire, elles ne sont que temporaires et peuvent être par exemple induites par le voisinage d'autres molécules, on parle de polarisabilité de la molécule.

Quoiqu'il en soit, les liaisons de Van der Waals, comme les liaisons électrostatiques entre les ions, s'exercent dans toutes les directions et conduisent à un édifice cohérent dont les particules sont liées par une énergie du réseau cristallin (ou énergie de réticulation).

Lorsque le solide entre en contact avec un solvant, les molécules de ce dernier qui formaient elles aussi des liaisons entre elles, tendent à en établir également avec les particules constituant le cristal. C'est le phénomène de la *solvatation*.

Les liaisons formées peuvent être le fait des forces de Van der Waals, mais également de liaisons dirigées : liaisons hydrogène ou liaisons de transfert de charges dans lesquelles un électron tend à passer d'une molécule à une autre.

Ici encore, à ces liaisons correspond une certaine énergie de solvatation. Si cette dernière devient plus importante que l'énergie du réseau cristallin, le solide se disperse dans le solvant à l'état d'ions, de molécules ou de groupes de molécules solvatés. C'est la *dissolution*.

La manière dont un solide (ou un gaz ou un autre liquide) se dissout dans un solvant dépend de la température, de la pression, mais aussi de la nature des deux substances : solvant et corps dissous que l'on nomme *soluté*.^{*} En effet, pour qu'elles puissent établir entre elles des liaisons, il faut qu'elles présentent une certaine analogie structurale. Ainsi un composé polaire — à la limite ionique — pourra former avec un solvant polaire des liaisons fortes.

Par exemple, l'eau dissoudra le glucose — substance possédant de nombreux groupements alcooliques, donc polaire — ou le chlorure de sodium, substance ionique. Au contraire, un composé non polaire comme la paraffine, ne pourra établir des liaisons stables avec un solvant polaire comme l'eau, car les molécules de cette dernière auront tendance à former des liaisons beaucoup plus fortes entre elles qu'avec le soluté. Il faut utiliser pour dissoudre la paraffine un solvant également non polaire comme l'éther de pétrole.

Mais cette notion de similitude ne doit pas être considérée d'une façon trop stricte. Il n'est souvent pas nécessaire que le même groupement fonctionnel existe dans le solvant et le soluté ; il suffit qu'ils soient suffisamment voisins. Ainsi des esters peuvent être solubles dans des éthers-oxydes.

Par contre, dans le cas de polymères, cette règle ne joue pas exactement de la même façon. Ainsi des polyoxyéthylèneglycols qui présentent de nombreux groupements éthers-oxydes sont très peu solubles dans l'éther éthylique mais sont, au moins pour les termes moyens, solubles dans l'eau.

D'un point de vue quantitatif, si l'analogie chimique est grande, la solution des deux substances a une structure voisine de celle du solvant pur. Il y a alors miscibilité totale, c'est le cas du méthanol et de l'eau. Par contre, si les deux substances sont très différentes, elles ne se tolèrent plus en solution.

Entre ces deux extrêmes, se trouvent toutes les possibilités intermédiaires où les substances se dissolvent dans des proportions limitées. C'est le cas de l'éther éthylique et de l'eau par exemple.

^{*} Dans le cas de deux liquides, le solvant est le liquide le plus abondant, le soluté le moins abondant.

Comportement du soluté dans le solvant. — Les liaisons mises en oeuvre entre le solvant et le soluté sont perpétuellement renouvelées. En effet, les molécules du solvant au voisinage de la particule de soluté tendent à remplacer celles qui participent déjà à la solvatation. Il y a donc des échanges continus. Mais chaque particule se trouve en permanence associée à un certain nombre de molécules de solvant et lorsqu'elle se déplace, elle entraîne ce cortège (Fig. 1).

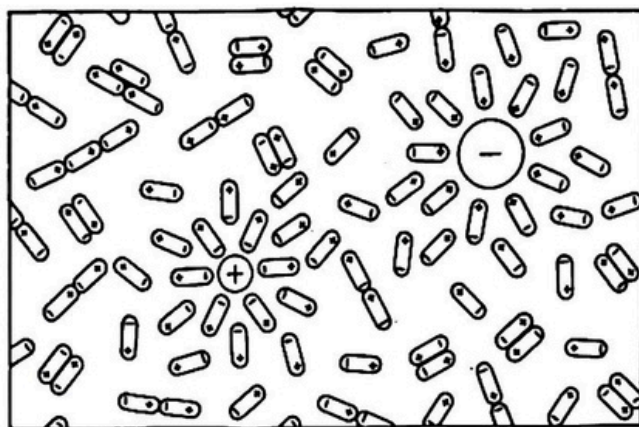


FIGURE 1. — Solvatation des ions dans un solvant dont les molécules présentent un moment dipolaire permanent

Il en résulte que des propriétés mettant en jeu le diamètre apparent de la particule — comme la mobilité d'un ion dans un champ électrique — se trouvent influencées par la solvatation.

Ces notions seront précisées à propos de l'étude des méthodes électrochimiques.

Solvatation sélective. — Dans le cas d'un mélange binaire de solvants miscibles, chacun des deux solvants peut ne pas avoir la même affinité pour la particule dissoute. Ceci se traduit par le fait que les enveloppes solvatantes des particules contiennent ces deux solvants en proportions différentes de celles qui existent dans le reste du mélange.

En général, les ions ou les molécules polaires sont solvatés de préférence par le solvant qui présente le moment dipolaire ou la constante diélectrique le plus élevé. Ainsi dans un mélange d'eau et de solvant organique, c'est l'eau qui a le meilleur pouvoir solvatant des ions. A la limite il peut se produire une séparation entre les ions solvatés par l'eau et le solvant organique : c'est le *relargage* qui entraîne la *démixtion*.

Il peut également arriver que la dissolution d'un composé se produise à l'aide d'un mélange de solvants, alors que chacun des solvants purs ne dissoudrait pas le produit. Ainsi les savons alcalins ne sont solubles ni dans l'éthylèneglycol, ni dans l'éther de pétrole mais se dissolvent dans leur mélange. Ici ce sont les

terminaisons ioniques et apolaires qui sont respectivement solvatées par l'éthylèneglycol et l'hydrocarbure.

Réaction du solvant sur le soluté. — D'après ce qui a été dit précédemment, il est possible de concevoir qu'un même produit chimique peut être soluble dans des solvants variés. En effet, dans le cas d'une molécule organique par exemple, peuvent coexister des caractères polaires et apolaires, ce qui entraîne une affinité pour des solvants très divers.

Ainsi un acide gras comme l'acide stéarique présente une extrémité polaire, le groupement carboxylique, qui lui permet de se dissoudre dans des solvants polaires : alcools, acides. Mais il présente aussi une longue chaîne hydrocarbonée, donc de polarité nulle, qui lui confère la possibilité de mise en solution dans des solvants peu polaires : hydrocarbures, éthers....

Il est concevable que les propriétés de ce composé pourront être très différentes selon la nature du solvant dans lequel il a été placé puisque les liaisons contractées seront elles-mêmes différentes.

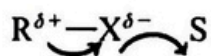
Un solvant peu ou pas polaire laissera les liaisons intramoléculaires intactes; par contre un solvant polaire pourra réagir sur certaines des liaisons covalentes. Cette action peut être séparée en deux phases successives : l'ionisation et la dissociation.

Ionisation d'une molécule. — Les composés comme le chlorure ou l'hydroxyde de sodium présentent déjà à l'état solide des particules chargées ou ions. De ce fait, ils conduisent bien l'électricité. Ces composés sont appelés électrolytes vrais ou *ionophores* et présentent des cations B^+ et des anions A^- .

Il existe également des espèces chimiques dont les liaisons à l'état pur sont exclusivement covalentes mais qui, introduites dans un solvant polaire, forment des ions par dissolution. Ce sont des électrolytes potentiels dont un exemple bien connu est l'acide acétique. De tels composés sont nommés *ionogènes*.

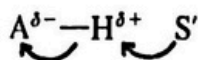
Le pouvoir ionisant du solvant provient de sa capacité d'agir comme accepteur ou donneur d'électrons. Il y a ici un rapprochement à faire avec les forces de transfert de charge.

Un solvant accepteur d'électrons va attirer plus ou moins les électrons de la liaison covalente. Dans le cas d'un halogénure d'alcoyle par exemple, il y a attraction des électrons de l'halogène par le solvant, ce qui induit une attraction du doublet électronique de liaison par ce même halogène avec apparition de charge partielle selon le schéma suivant :



Au contraire, les solvants donneurs d'électrons facilitent l'ionisation d'une

façon inverse. Par exemple, un halogénure d'hydrogène réagit dans l'éther suivant le schéma :



Si le processus continue, le doublet électronique qui formait la liaison covalente se trouve totalement dans l'orbite de l'un des deux atomes.

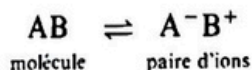
Deux ions de signes opposés apparaissent, qui restent associés par des forces coulombiennes fortes : c'est ainsi que, compte tenu des forces dues à l'interaction avec le solvant, 5 à 10 kcal/mole environ sont nécessaires pour séparer en solution deux ions de charges unitaires et opposées d'une distance telle qu'une molécule de solvant puisse se loger entre eux.

Avec beaucoup de solvants, l'énergie des liaisons intermoléculaires n'est pas suffisante et le système reste à l'état de paires d'ions ou même d'états plus condensés, triplets ou quadruplets.

De telles solutions ne contenant que des paires d'ions ne conduisent pas le courant électrique.

Du point de vue des lois de Raoult, la paire d'ions ne compte que pour une seule particule, contrairement aux solutions dans lesquelles les ions sont indépendants l'un de l'autre.

EQUILIBRE D'IONISATION. CONSTANCE DE SOLVOLYSE. — Le phénomène d'ionisation et de solvation correspond à l'équation suivante :



A cet équilibre, correspond une constante de solvolyse K_s *,

$$\frac{|\text{AB}|}{|\text{A}^-\text{B}^+|} = K_s$$

Dissociation de la paire d'ions. — Lorsque, entre deux plaques d'un condensateur électrique, est introduit un isolant, il est possible d'augmenter la capacité du condensateur car l'isolant empêche la décharge électrique entre les deux plaques. Ce pouvoir isolant ou diélectrique est exprimé par la constante diélectrique ϵ qui est d'autant plus forte que l'isolement des deux plaques est meilleur. Si un liquide de constante diélectrique élevée est solvant d'une paire d'ions, il va, s'il est doué d'un moment dipolaire, solvater les deux ions. Mais les molécules de solvant qui sont autour de chaque ion ont un effet isolant

* Cette constante peut paraître illogique. En effet, l'habitude veut que l'on écrive au numérateur les concentrations du 2^{ème} membre et non celles du premier. En outre, elle est d'autant plus petite que la solvolyse est grande et est donc l'inverse d'une « vraie » constante de solvolyse. En réalité, il sera indiqué ultérieurement que c'est le cologarithme pK_s , qui est le plus utilisé et qui varie dans le même sens que la solvolyse.

vis-à-vis des charges électriques. Elles tendent donc à dissocier la paire d'ions en s'insérant entre les ions, les isolant ainsi du double point de vue électrique et spatial.

Les forces coulombiennes par lesquelles deux particules de charge e_1 et e_2 s'attirent sont fonction de leur distance r :

$$F = \frac{e_1 e_2}{r^2}$$

Dans le cas d'ions, $r = r_1 + r_2$, r_1 et r_2 étant les rayons des deux ions.

Lorsque les ions sont introduits dans un solvant dont la constante diélectrique est ϵ , la force est divisée par la constante diélectrique et devient :

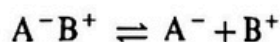
$$F = \frac{e_1 e_2}{\epsilon r^2}$$

Seuls les solvants présentant une constante diélectrique suffisamment élevée ($\epsilon > 40$) sont ainsi susceptibles d'affaiblir les attractions électrostatiques de sorte que les ions soient séparés. De tels solvants sont appelés *solvants dissociants*.

Dans les solvants de faible constante diélectrique $\epsilon < 10 - 15$, seules existent des paires d'ions, pratiquement à l'exclusion de tout ion indépendant.

Dans les solvants intermédiaires, la proportion d'ions libres par rapport aux paires d'ions est variable selon le solvant, mais aussi selon le type de substance.

EQUILIBRE DE DISSOCIATION. — Il s'établit alors un équilibre de dissociation :



avec la constante de dissociation :

$$K_d = \frac{|A^-| |B^+|}{|A^- B^+|}$$

Cette constante est d'autant plus grande que la constante diélectrique du solvant est plus grande.

Le cologarithme : $-\log K_d = pK_d$ est habituellement préféré à K_d , valeur peu maniable, de même façon que la notion pH est préférée à la concentration en proton d'une solution.

Une relation a été établie par Bjerrum puis simplifiée par Denison et Ramsay :

$$pK_d = pK_o + C \frac{e_1 e_2}{r} \times \frac{1}{\epsilon}$$

où C est une constante dont la valeur est :

$$C = \frac{0,43 \times N \times e^2}{RT}$$

N nombre d'Avogadro,
 R constante des gaz parfaits,
 T température absolue,
 e charge de l'électron.

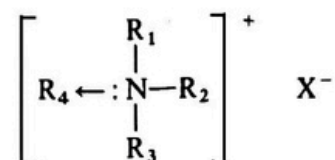
pK_o est une autre constante qui est le plus souvent négligée, les mesures étant relatives.

REMARQUE. — Il a été mentionné ci-dessus que la proportion relative d'ions libres par rapport aux paires d'ions est variable, dans un même solvant, selon le type de substance. Ainsi dans l'acétone, le chlorure de lithium ou de sodium est un électrolyte très médiocre.

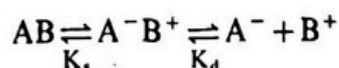
Dans le même solvant, un chlorure d'ammonium quaternaire est bien plus fortement dissocié.

La constante diélectrique du solvant ne peut évidemment pas intervenir pour expliquer une dissociation différente des paires d'ions. Il est donc nécessaire de concevoir, qu'entre les ions chlorures et les ions alcalins, peuvent se produire des transferts de charges, inverses de ceux qui ont été mentionnés précédemment puisqu'ils tendent à réaliser une certaine covalence entre les deux atomes.

Dans le cas des sels d'ammonium quaternaire, du fait de l'absence totale d'électrons libres, il n'y a aucune possibilité de covalence et ceci explique la différence de comportement.



Constante de dissociation globale. — Dans un solvant ionisant et dissociant, il n'est pas possible de différencier les deux constantes de solvolysse K_s et de dissociation K_d . En effet, les deux équilibres se produisent simultanément :



Il faut ainsi définir une constante de dissociation globale K provenant de l'équation :

$$(AB + A^- B^+) \rightleftharpoons A^- + B^+$$

$$K = \frac{|A^-| |B^+|}{|AB| + |A^- B^+|}$$

Connaissant la valeur de K_d on peut calculer $|A^-| |B^+| = K_d |A^- B^+|$

$$K = \frac{K_d |A^- B^+|}{|A^- B^+| + |AB|} = \frac{K_d}{1 + K_s}$$

2. — CLASSIFICATION DES SOLVANTS

Il est possible de classer les solvants selon plusieurs critères qui se recoupent plus ou moins et qui présentent tous un intérêt pratique.

Classification selon la nature chimique. — L'intérêt de cette classification réside dans le fait — qui a été signalé ci-dessus — qu'un solvant dissout bien plus facilement un composé qui renferme des groupements fonctionnels identiques ou analogues (alcool, amine par exemple) que des produits de structure plus éloignée.

Les solvants usuels peuvent appartenir au domaine de la chimie minérale, où l'on rencontre des substances qui dissolvent des composés ioniques, mais aussi un bon nombre de molécules organiques polaires. Ce sont l'eau, l'ammoniac liquide, les acides phosphorique ou sulfurique concentrés. Mais il existe également de nombreux solvants dans les principaux groupes de la chimie organique.

Solvants hydroxylés. — Ils sont voisins de l'eau par leur groupement OH et peuvent donc s'y dissoudre. Ce caractère hydrophile décroît avec l'élévation du poids moléculaire.

1) *Les alcools.* — Le méthanol ou l'éthanol sont entièrement miscibles à l'eau; les propanols et les butanols ne sont plus que partiellement solubles. L'existence de plusieurs hydroxyles sur la même molécule augmente le caractère hydrophile: le propanediol ou propylène glycol est entièrement miscible à l'eau.

A côté des alcools monofonctionnels, sont utilisés les alcools-éthers qui sont les monoéthers-oxydes de glycols; ceux de l'éthylène glycol sont appelés cello-solves: le plus connu est l'éther méthylique ou méthylcellosolve.

2) *Les acides carboxyliques* sont également très utilisés, notamment l'acide formique et l'acide acétique.

3) *Les phénols* sont moins employés mais peuvent parfois l'être à l'état fondu ou en mélange avec l'eau (phénol aqueux).

Solvants oxygénés. — Ils présentent une hydrophilie moins grande que les précédents mais encore importante dans un certain nombre de cas.

1) *Les éthers-oxydes*, comme l'oxyde d'éthyle ou éther éthylique, l'oxyde de butyle ou l'oxyde de phényle sont relativement peu hydrophiles et dissolvent par contre de nombreux composés peu polaires; cependant ils sont encore entièrement miscibles avec les acides sulfurique et phosphorique.

Les éthers-oxydes internes, dérivés hétérocycliques comme le dioxanne ou le tétrahydrofurane sont beaucoup plus hydrophiles; le dioxanne est entièrement miscible à l'eau. Un de leurs inconvénients est le risque qu'ils présentent de former des peroxydes explosifs.

2) *Les esters*, $R-COOR'$, dont le plus employé est l'acétate d'éthyle, sont également d'excellents solvants, assez voisins des éthers-oxydes.

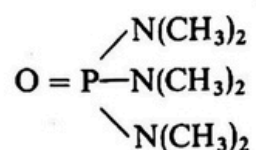
3) *Les cétones* les plus utilisées sont l'acétone ou propanone, la butanone ou méthyléthylcétone, la méthylisobutylcétone et la cyclohexanone. Elles ont un pouvoir solvant assez étendu, depuis l'eau jusqu'à des substances peu polaires (lipides).

4) *Les acétals*, éthers-oxydes d'hydrates d'aldéhydes (gemglycols) sont également de bons solvants. Ils présentent l'inconvénient d'être hydrolysés par les acides. Le plus utilisé est le méthylal $\text{CH}_3\text{--O--CH}_2\text{--O--CH}_3$ formé à partir du méthanol et du formaldéhyde.

5) A côté de ces solvants composés uniquement d'oxygène, de carbone et d'hydrogène, existent des solvants également assez hydrophiles contenant du soufre, ce sont *les sulfoxydes*. Le plus utilisé est le diméthylsulfoxyde ou DMSO : CH_3SOCH_3 .

Solvants azotés. — 1) *Les amides* sont des solvants azotés et oxygénés assez hydrophiles. Les plus utilisés sont le formamide, le diméthylformamide ou DMF, et l'acétamide.

A côté de ces amides classiques, sont de plus en plus utilisés des phosphoramides dont le plus connu est l'hexaméthylphosphotriamide ou hexamétopol ou HMPT :



2) *Les amines*, lorsqu'elles sont primaires ou secondaires, présentent des analogies très importantes avec les solvants hydroxylés étant donné la parenté des groupements --OH et --NH-- ; mais dans ce groupe, le solvant le plus utilisé est une amine tertiaire hétérocyclique, la pyridine, qui peut être rapprochée en partie des éthers-oxydes. Elle est miscible à l'eau. Un inconvénient des amines est leur réactivité chimique.

3) *Les nitriles* : comme l'acétonitrile CH_3CN sont assez voisins des cétones.

Solvants halogénés, nitrés ou sulfurés. — Ce sont des composés hydrophobes peu solubles dans l'eau mais pouvant encore se mélanger aux alcools. Les plus utilisés sont des dérivés du méthane :

— dichlorométhane, chloroforme, tétrachlorure de carbone ou de l'éthane :

— dichloréthane, tétrachloréthane, trichloréthylène.

Ce sont d'excellents solvants de nombreux corps organiques et notamment de graisses, d'où leur nom de solvants lipophiles. Leur toxicité n'est malheureusement pas nulle.

Des dérivés nitrés, comme le nitrométhane et le nitrobenzène ou soufrés comme le sulfure de carbone sont plus rarement utilisés. L'inconvénient majeur de ce dernier est sa toxicité et son inflammabilité particulièrement grandes.

Hydrocarbures. — Les hydrocarbures aromatiques, benzène, toluène, xylène, sont d'excellents solvants. Malheureusement, leur toxicité surtout dans le cas du benzène restreint leur emploi. Aussi a-t-on proposé de remplacer le benzène par le dérivé alicyclique correspondant, le cyclohexane qui n'a pas cependant un pouvoir solvant aussi étendu. Celui-ci se rapproche de celui des hydrocarbures aliphatiques : hexane, heptane (éther de pétrole) qui sont des solvants très hydrophobes.

Classification selon la polarité : solvants polaires et apolaires. — Il convient de préciser tout d'abord cette notion de polarité.

Les solvants qui présentent un moment dipolaire permanent sont définis comme solvants dipolaires par opposition aux solvants apolaires qui ne possèdent pas de moment électrique.

Mais il est également possible de donner une définition plus large de la polarité en la considérant non plus comme le caractère dipolaire permanent d'une substance, mais comme la somme de toutes les propriétés de la molécule qui provoquent les forces d'interaction entre solvant et soluté, qu'elles soient coulombiennes ou de Van der Waals.

Dans cette définition, il sera possible de parler de la polarité d'une paraffine puisque des forces de Van der Waals sont en jeu.

Le caractère hydrophile ou hydrophobe se superpose assez bien avec la polarité. Les solvants les plus polaires sont aussi les plus hydrophiles. Ce sont l'eau, l'ammoniac, les alcools, les acides, les amines, les sulfoxydes puis les cétones, les esters et les éthers-oxydes dont la polarité est médiane.

Parmi les composés peu polaires, se trouvent les hydrocarbures halogénés ou nitrés. Selon la position et le nombre des substituants chlorés la polarité peut être plus ou moins faible ; ainsi le tétrachlorure de carbone ou le sulfure de carbone sont apolaires.

Les hydrocarbures aromatiques sont encore très légèrement polaires. Quant aux hydrocarbures aliphatiques ou alicycliques ils sont strictement apolaires.

Classification selon le pouvoir diélectrique : solvants dissociants et peu dissociants. — Elle ne recouvre pas forcément la précédente. En effet, si certains solvants comme l'eau, l'acide sulfurique, l'acide formique ou les amides ont à la fois le caractère fortement polaire et un pouvoir dissociant intense, il n'en est plus de même de l'acide acétique ou de la pyridine, polaires mais très peu dissociants.

Classiquement, on sépare les solvants en trois groupes :

- Solvants dissociants $\epsilon > 40$ que nous avons déjà mentionnés.
- Solvants très peu dissociants $\epsilon < 15$ dans lesquels n'existent pratiquement que des paires d'ions : hydrocarbures et leurs dérivés chlorés, acide acétique, dioxanne, pyridine...
- Solvants intermédiaires $15 < \epsilon < 40$: alcools, ammoniac liquide, acétone, dérivés nitrés, acétonitrile, diméthylformamide, etc.

TABLEAU 1. — Constante diélectrique de quelques solvants.

<i>Solvants dissociants $\epsilon > 40$</i>	
N-méthylformamide	182
N-méthylacétamide	177
Formamide	109,5
H ₂ SO ₄	101
Eau	78,5
HCOOH	56
Hydrazine	52
DMSO	49
Glycérol	42
<i>Solvants peu dissociants $40 > \epsilon > 15$</i>	
Ethylène glycol	38
Ethanolamine	38
Diméthylformamide	37
Acétonitrile	36
Nitrobenzène	35
Méthanol	33
HMPT (hexametapol)	30
Ethanol	24
Ammoniac	22,5
Anhydride acétique	22
Acétone	21
n-propanol	20
Méthyléthylcétone	18,5
Isopropanol	18,5
Cyclohexanone	18
Butanol et isobutanol	17
Acétophénone	17
<i>Solvants très peu dissociants $\epsilon < 15$</i>	
Pyridine	12,5
Dichloro. 1,2 éthane	10,5
Méthylamine	9,5
Dichlorométhane	9
Tétrahydrofuranne	7,5
Acide acétique	6,2
Acétate d'éthyle	6
Butylamine	5,3
Chloroforme	5
Ether	4,3
Toluène	} 2,4 à 2,2
Benzène	
Dioxanne	
Tétrachlorure de carbone	
Cyclohexane	2
n-hexane	1,9

Classification en fonction des interactions spécifiques avec le soluté: solvants protiques et aprotiques. – Il est possible de répartir les solvants en trois groupes selon leurs interaction avec le soluté.

Un certain nombre de solvants renferment des groupements dans lesquels des atomes d'hydrogène sont liés à un atome électronégatif (O ou N). Ces groupements vont pouvoir former des liaisons hydrogène.

L'eau, l'ammoniac, les alcools, les phénols, les acides et les amides non substitués (formamide) appartiennent à ce groupe de solvants qui, du fait de cet hydrogène mobile (proton), portent le nom de *solvants protiques* ou protoniques.

Sauf l'acide acétique, ces solvants sont à la fois polaires et dissociants. Mais il existe également un autre groupe de solvants ayant également une forte polarité et un grand pouvoir diélectrique mais qui ne possèdent aucun hydrogène mobile. Ils ne peuvent donc pas donner de protons, ce sont des *solvants aprotiques dipolaires*.

Les solvants principaux de ce groupe sont le diméthylformamide, le diméthylacétamide, l'hexamétopol, le DMSO et les sulfones, les cétones, les dérivés nitrés et les nitriles.

Enfin un troisième groupe correspond à des *solvants aprotiques apolaires* : ce sont essentiellement les hydrocarbures et leurs dérivés halogénés.

Cette classification n'a rien de rigoureux. Il existe en effet de nombreux solvants qui ne peuvent se placer dans une de ces trois catégories ; ce sont par exemple les éthers-oxydes, les esters, les amines ou les amides N-monosubstitués.

Classification d'après le caractère acide ou basique (voir p. 45).

Solvants ionisés. – Jusqu'à maintenant seuls ont été étudiés des solvants formés de molécules, mais il existe depuis peu une chimie qui se développe dans les sels fondus. Ces sels sont pratiquement totalement ionisés et en tant que liquides ioniques, ce sont d'excellents solvants des électrolytes.

Bien que la constante diélectrique de ces milieux soit petite (ce sont des milieux conducteurs), ils se comportent comme des solvants dissociants en raison des échanges entre les ions du soluté et les ions de même signe du solvant.

Il n'est pas nécessaire pour utiliser ces solvants d'opérer à des températures élevées. Certains sels sont déjà liquides à la température ordinaire : c'est le cas par exemple du benzoate de tétrahexylammonium.

On peut rapprocher de ces milieux des solutions concentrées d'acides, de bases ou de sels, notamment dans l'eau.

3. — ETUDE DES SOLUTIONS

Caractères des solutions. — La solution obtenue par interaction du solvant et du composé dissous doit répondre à des critères bien précis.

1°) **Absence de réaction chimique entre solvant et soluté.** — Par évaporation, le corps qui a été dissous se retrouve intact. Il a été dispersé physiquement dans la solution, mais il s'agit de phénomènes réversibles.

En revanche, la « dissolution » de carbonate de calcium dans une solution chlorhydrique aqueuse est une réaction irréversible qui conduit non à une solution de carbonate de calcium mais de chlorure de calcium.

2°) **Homogénéité de la solution.** — Au moins au niveau macroscopique, la solution doit être homogène, c'est-à-dire qu'elle doit contenir la même proportion de solvant et de soluté en tout point. Ceci n'est pas en contradiction avec l'hétérogénéité évidente à l'échelle moléculaire.

Expression de la concentration des solutions. — La concentration ou titre d'une solution est le poids de soluté contenu dans une quantité de solvant (ou de solution finale) égale à l'unité. L'expression la plus fréquente en chimie analytique utilise la quantité de solution et non pas de solvant. La concentration est déterminée :

- soit en fonction du poids de solution, c'est le titre pondéral ;
- soit en fonction du volume, c'est le titre volumique.

Les mesures de volumes étant faciles, ce dernier titre est préféré le plus souvent ; toutefois, il faut rappeler qu'il présente l'inconvénient, par rapport au titre pondéral, de dépendre de la température comme les volumes eux-mêmes.

Titres stoechiométriques.

1°) **SOLUTIONS MOLAIRES. MOLARITÉ D'UNE SOLUTION.** — Les réactions mises en oeuvre en chimie analytique sont très généralement stoechiométriques, c'est-à-dire qu'un nombre entier de molécules de l'un des antagonistes réagit avec un nombre entier de molécules de l'autre pour donner des nombres également entiers de molécules de produits réactionnels.

Il est donc logique d'exprimer le titre non pas en grammes de soluté mais en molécules-grammes par litre de solution.

Une solution contenant une molécule-gramme de soluté par litre de solution est appelée *solution molaire*. Elle est désignée par la notation M.

Des solutions de concentration diverses peuvent être préparées : 0,1 M ; 0,5 M ; 5 M ; 10 M. . . . On définit la molarité d'une solution en déterminant le rapport :

$$\frac{\text{Poids de soluté par litre de solution}}{\text{Poids moléculaire du soluté}}$$

Cette expression en molarité est utilisée principalement lorsque la réaction envisagée se produit mole à mole (complexonométrie, periodimétrie).

2°) SOLUTIONS NORMALES. NORMALITÉ D'UNE SOLUTION. — Dans de nombreux cas, une molécule de l'un des antagonistes réagit avec plusieurs molécules de l'autre. Il en résulte qu'un volume donné de solution molaire du premier correspond à un volume différent de solution molaire du second.

L'analyste a été ainsi conduit à normaliser les solutions en en préparant qui se correspondent volume à volume. De telles solutions contiennent par litre, selon les cas, soit une molécule-gramme, soit une fraction de molécule-gramme, soit plusieurs molécules-grammes de soluté. Cette quantité exprimée en grammes est appelée *équivalent*.

Une solution qui contient un équivalent par litre est appelée *solution normale*. Elle est désignée par la lettre N.

La notion d'équivalent sera explicitée à propos des différentes parties de cet ouvrage.

A titre d'exemple, l'équivalent pour un acide correspond au poids de substance qui contient un atome-gramme d'hydrogène acide neutralisable. Ainsi, pour l'acide chlorhydrique, ce sera la molécule-gramme : $E = M$ grammes, et solutions molaire et normale seront identiques.

Mais pour l'acide sulfurique, l'équivalent sera la demi-molécule puisqu'il y a deux hydrogènes acides par molécule. La solution normale sera donc demi-molaire.

Relativité de la notion d'équivalent. — Les solutions étant préparées en vue d'une réaction donnée, il existe des cas où, pour une même substance, l'équivalent est différent selon les réactions. Ainsi, en milieu acide le permanganate de potassium est réduit par un grand nombre de substances en passant de l'état d'oxydation + 7 à l'état + 2.

L'équivalent en oxydimétrie correspondant à la mise en oeuvre d'un électron, il sera donc $E = M/5$.

Si la réaction a lieu en milieu alcalin, la réduction ne va que jusqu'à l'état d'oxydation + 4, l'équivalent sera alors : $E = M/3$.

REMARQUE IMPORTANTE. — En biochimie, on utilise très fréquemment un sous multiple de l'équivalent ; le milliéquivalent :

$1 \text{ mE} = 10^{-3} E$ correspond à un centimètre cube d'une solution normale.

Titre empirique. — Certaines solutions sont utilisées pour des réactions dont le déroulement est étroitement fonction des conditions expérimentales et qui ne donnent pas lieu à des réactions stoechiométriques. Ces solutions correspondent à un poids de substance active déterminé par l'expérience. L'exemple le plus connu est celui de la solution cuprotartrique alcaline dite liqueur de Fehling utilisée pour le dosage des sucres réducteurs.

Concentration et activité. — La loi d'action de masse, qui est à la base de nombreux raisonnements en chimie analytique fait appel, dans le cas des solutions, aux concentrations. En réalité, comme d'ailleurs dans la loi de Raoult, il faut tenir compte des interactions entre les différents ions. Il s'en suit qu'en toute rigueur, il faut faire intervenir les activités au lieu des concentrations (Théorie de Debye et Hückel).

L'activité «a» est reliée à la concentration «c» par l'équation : $a = \gamma \times c$ (ou γ est le coefficient d'activité).

γ est inférieur ou égal à l'unité, il tend vers cette dernière valeur, lorsque les solutions sont très diluées. C'est seulement dans ce cas que l'on peut confondre les deux notions.

CALCUL DU COEFFICIENT D'ACTIVITÉ. — Il dépend de la *force ionique* μ de la solution. Elle est définie en fonction des charges $z_A, z_B, z_N \dots$ des divers ions A, B, N... et de leurs concentrations $c_A, c_B, c_N \dots$.

$$\mu = \frac{1}{2}(z_A^2 c_A + z_B^2 c_B + z_N^2 c_N \dots)$$

Le coefficient d'activité γ_N relatif à un ion N sera calculé de façon différente selon la valeur de la force ionique.

Si $I \leq 0,02$ γ_N est calculé par la relation :

$$-\log \gamma_N \approx 0,5 z_N^2 \sqrt{\mu}$$

Si $0,02 \leq I \leq 0,2$ la formule doit être corrigée et devient :

$$-\log \gamma_N = \frac{0,5 z_N^2 \sqrt{\mu}}{1 + r \times 0,33 \times 10^8 \sqrt{\mu}}$$

où r est le rayon moyen de l'ion solvaté (en cm). Le plus souvent :

$$r = 3 \cdot 10^{-6} \text{ d'où } -\log \gamma_N = \frac{0,5 z_N^2 \mu}{1 + \sqrt{\mu}}$$

En milieu encore plus concentré, il faut ajouter des termes correctifs variables avec la nature des ions.

Lorsque μ croît, γ passe par un minimum puis croît avec μ . Il peut même devenir supérieur à l'unité dans des milieux concentrés.

Dans le cours de cet ouvrage, nous raisonnerons très généralement sur des solutions diluées et pour des raisons de simplification évidentes, nous ferons le plus souvent l'approximation de confondre activité et concentration.

Solubilité d'un soluté dans un solvant. — Quand, à température constante, des quantités croissantes d'un corps A (solide, liquide ou gaz) sont introduites dans un solvant S susceptible de les dissoudre, il arrive un moment où, dans la majorité des cas, apparaissent deux phases, une liquide : solution saturée de A dans S, l'autre solide qui correspond au corps A en excès.

Si A est un solide, il se présente soit à l'état pur soit sous forme de solvates cristallisés.

Dans le cas où A est liquide, il est saturé de S. Deux solutions saturées sont ainsi en présence : solution de A dans S et solution de S dans A.

On définit ainsi un coefficient de solubilité de A dans S qui correspond à la concentration (ou titre) de la solution saturée. Evidemment, ce coefficient ne peut être déterminé dans le cas d'une miscibilité totale.

Facteurs intervenant sur la solubilité. — 1) TEMPÉRATURE. — L'influence de la température s'explique par le fait que la dissolution s'accompagne d'un effet thermique (chaleur de dissolution). Dès lors, le principe de Le Chatelier permet d'expliquer que :

— si la chaleur de dissolution est positive, c'est-à-dire si le corps dégage de la chaleur en se dissolvant, la solubilité diminue lorsque la température s'élève. Ce cas est peu fréquent (Ex : Li_3PO_4) ;

— si elle est négative, le corps absorbe de la chaleur en se dissolvant, la solubilité augmente lorsque la température s'élève. C'est le cas le plus fréquent ;

— enfin, si cette chaleur est sensiblement nulle, la température n'a pratiquement aucune influence sur le coefficient de solubilité (Ex : NaCl).

2) ETAT PHYSIQUE DE LA SUBSTANCE. — Certaines substances peuvent se présenter sous plusieurs formes physiques (polymorphisme). La solubilité de ces diverses formes est parfois différente. A titre d'exemple, l'anhydride arsénieux présente des solubilités différentes dans l'eau selon qu'il existe sous forme vitreuse : 33 g/l. ou cristallisée : 17 g/l.

3) PRÉSENCE D'AUTRES SUBSTANCES DISSOUTES. — La solubilité d'une substance donnée peut ne pas être la même dans un solvant pur et dans une solution préparée à partir de ce solvant. La solubilité peut diminuer : ainsi, l'acétone miscible à l'eau est insoluble dans une solution aqueuse de sulfate d'ammonium. Mais elle peut également augmenter : la solution peut par exemple présenter un caractère polaire différent du solvant pur, du fait de la présence de solutés de polarité élevée.

CHAPITRE II

RÉACTIONS DE TRANSFERT DE PROTONS

(Acides et bases)

Le rôle de l'hydrogène dans le caractère acide d'une molécule a été mis en évidence depuis longtemps.

Toutefois, la présence d'un solvant adéquat ionisant (par exemple, l'eau) était considéré comme nécessaire à la révélation de cette acidité, l'existence d'ions H^+ ou protons étant jugée indispensable.

Mais lorsque l'on a constaté la possibilité de faire réagir des acides sur des bases dans des solvants non ionisants tels que le benzène, il a fallu remettre en cause cette première théorie fondée sur l'ionisation et en établir d'autres qui permettent d'expliquer ce second type de réaction.

Les deux principales, celle de Brönsted et celle de Lewis, ont chacune leurs avantages : elles seront étudiées successivement.

Dans la théorie de Brönsted :

Un acide est une substance capable de céder un proton.

Une base est une substance capable d'accepter un proton.

Dans la théorie de Lewis :

Un acide est capable d'accepter un doublet électronique.

Une base est capable de céder un doublet électronique.

Cette dernière théorie sera envisagée ultérieurement (voir Chap. III).

1. — ETUDE DE LA THEORIE DE BRÖNSTED

Principe. — On peut traduire dans les deux équations suivantes les définitions d'un acide et d'une base données ci-dessus. L'acide est un donneur de protons :



La base est un accepteur de protons :



Aux lettres et aux charges près, (1) et (2) sont identiques : selon (1), dans le sens de la gauche vers la droite, HA est un donneur de proton et donc un acide. Mais si la réaction est lue dans le sens inverse, A^- est un accepteur de proton donc une base. Selon (2), en lisant de la gauche vers la droite, B est un accepteur de proton donc une base. Mais dans le sens inverse, BH^+ est un donneur de proton donc un acide.

Dans (1) HA et A^- et dans (2) BH^+ et B forment deux *couples acide-base conjugués*. Il est donc possible d'écrire une équation unique :



Classiquement l'acide est symbolisé par BH et la base par B.

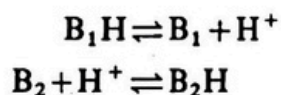
Il n'y a en effet aucune raison de choisir de charger positivement l'acide, comme dans (2) ou négativement la base comme dans (1). Aussi l'habitude a prévalu d'écrire une équation qui n'est pas équilibrée du point de vue des charges :



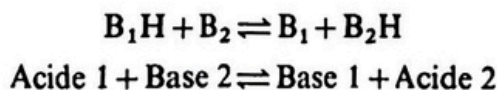
Cette équation, pas plus que les équations (1) et (2), ne correspond à la réalité. En effet le proton, constitué par un noyau atomique dépourvu d'électron, présente une avidité considérable pour les électrons d'autres atomes ou molécules, et n'existe jamais à l'état libre en solution.

Pour que l'équilibre de (3) se déplace vers la droite, il faut qu'il y ait en solution un accepteur de proton (donc une base). Au contraire, si l'équilibre se déplace vers la gauche, c'est qu'il y a un donneur de proton, donc un acide.

Il faut donc associer au couple acide-base de (3), auquel sera affecté un indice 1 pour le différencier, un autre couple acide-base B_2H/B_2 dans lequel la base B_2 sera accepteur de proton :



En faisant la somme de ces deux équations, le proton s'élimine :



Cette équation générale exprime que toute réaction concernant les acides ou les bases consiste en un transfert de protons. Les deux systèmes conjugués 1 et 2 entrent en compétition vis-à-vis du proton.

Vocabulaire. – Cette théorie entraîne un certain nombre de termes nouveaux.

La réaction entre acide et base, c'est-à-dire la réaction de neutralisation, est appelée réaction de *protolyse*.

Les acides qui, lors de ces réactions, donnent le proton sont des substances *protogéniques*.

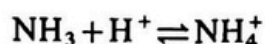
Les bases, qui acceptent H^+ , sont des substances *protophiliques*.

Les uns et les autres sont des *protolytes*.

Conséquences de la théorie de Brönsted. — 1) **Généralisation de la notion de base et d'acide.** — On ne considère plus un acide ou une base isolée, mais des couples acide-base. A tout acide correspond une base conjuguée, par exemple :



A l'acide chlorhydrique est conjuguée la base chlorure Cl^- .



A la base ammoniac est conjugué l'acide NH_4^+ .

La notion de base et d'acide s'élargit donc à des cas inhabituels qui semblent a priori difficiles à admettre. Toutefois la notion de force permettra de mieux interpréter ces dénominations. Les acides et les bases peuvent ainsi être des molécules mais aussi des ions chargés positivement ou négativement :

Acides	Bases
NH_4^+	NH_3
CH_3COOH	CH_3COO^-
HCO_3^-	CO_3^{2-}

Du fait de l'éjection d'un proton par l'acide pour donner la base, il ressort que la charge d'une base est toujours inférieure d'une unité à celle de l'acide conjugué.

2) Rôle du solvant. — Si le solvant est aprotique et apolaire (solvant inerte) il est nécessaire, pour qu'il y ait réaction protolytique, que se trouvent en présence un acide donneur de protons et une base les acceptant. A l'équilibre, seront donc en présence deux couples acido-basiques.

Mais si le solvant est protoactif, il va pouvoir se comporter lui-même comme donneur de proton (acide) ou accepteur (base) pour révéler l'acidité (ou la basicité) d'un acide (ou d'une base), le solvant va jouer le rôle du 2ème couple acido-basique.

2. — ETUDE DES REACTIONS DE PROTOLYSE DANS LES SOLVANTS INERTES

Généralités. — Le solvant inerte est aprotique et apolaire. Il ne réagit donc pas sur les corps dissous et n'est absolument pas ionisant, ni dissociant. Il est possible de distinguer dans un tel solvant plusieurs types de réaction acide-base.

1) Action d'une molécule d'acide sur une molécule de base. — Les deux antagonistes sont des molécules non chargées.

Les acides de ce type sont bien connus : chlorhydrique HCl, perchlorique HClO₄, sulfurique H₂SO₄.

Les bases peuvent être l'ammoniac NH₃ ou des amines aliphatiques, aromatiques (aniline) ou hétérocycliques (pyridine), mais aussi des amides (formamide, urée) et même des dérivés oxygénés (éthers-oxydes).

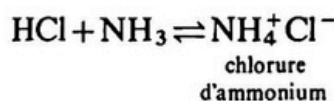
L'acide et la base s'associent selon :



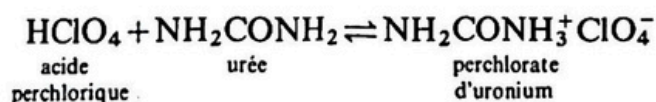
Il est possible d'écrire une constante d'équilibre :

$$K = \frac{|B| |HA|}{|BH^+ A^-|} \quad **$$

En effet, BH⁺A⁻ est une paire d'ions (non dissociée puisque le solvant est inerte) qui porte le nom de sel puisqu'il provient de la neutralisation d'une base par un acide. Ainsi à titre d'exemple, l'acide chlorhydrique cède son proton à l'ammoniac selon :

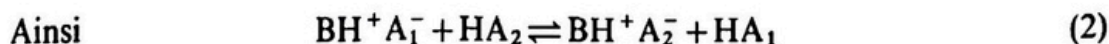


L'acide perchlorique cède son proton à l'urée :



L'acide ferrocyanhydrique peut également réagir sur un éther-oxyde (eucalyptol) pour donner un ferrocyanure d'oxonium.

2) Action d'un acide (ou d'une base) sur un sel BH⁺A⁻. — Un sel du type BH⁺A⁻ est composé de l'acide chargé BH⁺ et de la base chargée A⁻. Dans les réactions de protolyse, ils peuvent donc être considérés soit comme un acide, soit comme une base et réagir comme tels :



* Pour la clarté de l'exposé, nous avons préféré le symbole AH pour un acide, à la nomenclature BH de Brönsted afin de différencier plus facilement la base A⁻ formée de la base initiale B.

** Par souci d'homogénéité avec la constante de solvolysse, K correspond à l'équation lue de la droite vers la gauche, elle est d'autant plus faible que la formation de paires d'ions est importante.

La constante correspondant à la formation, selon l'équation (1) du sel $BH^+A_1^-$ est :

$$K_1 = \frac{|B| |HA_1|}{|BH^+A_1^-|} \quad \text{soit} \quad \frac{|BH^+A_1^-|}{|HA_1|} = \frac{|B|}{K_1}$$

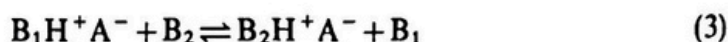
et celle de $BH^+A_2^-$ est :

$$K_2 = \frac{|B| |HA_2|}{|BH^+A_2^-|} \quad \text{soit} \quad \frac{|HA_2|}{|BH^+A_2^-|} = \frac{K_2}{|B|}$$

La constante d'équilibre de l'équation (2) est :

$$\frac{|BH^+A_1^-| |HA_2|}{|BH^+A_2^-| |HA_1|} \quad \text{soit} \quad \frac{|BH^+A_1^-|}{|HA_2|} \times \frac{|HA_2|}{|BH^+A_2^-|} = \frac{K_2}{|B|} \times \frac{|B|}{K_1} = \frac{K_2}{K_1}$$

Symétriquement, le sel $B_1H^+A^-$ peut réagir sur une base B_2 :

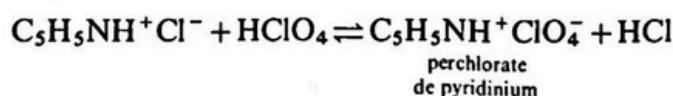


avec

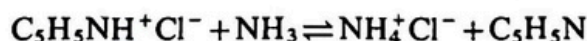
$$\frac{|B_1H^+A^-| |B_2|}{|B_2H^+A^-| |B_1|} = \frac{K_2}{K_1}$$

K_1 et K_2 étant les constantes d'équilibre correspondant à la formation selon (1) des deux sels $B_1H^+A^-$ et $B_2H^+A^-$.

A titre d'exemple, le chlorure de pyridinium $C_5H_5NH^+Cl^-$ peut réagir avec l'acide perchlorique comme une base :



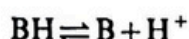
ou avec l'ammoniac comme un acide :



REMARQUE. — A^- peut exister sous forme de complexes avec des éléments métalliques (par exemple $Hg(CN)_2$, FeF_3). Lors de l'addition d'un acide, la base chargée, F^- ou CN^- sera donc susceptible d'être déplacée de son complexe pour donner l'acide conjugué HF ou HCN (Voir p. 99).

Nous verrons ultérieurement à propos de l'étude de la théorie de Lewis que le cation métallique qui est en compétition avec l'acide pour s'associer à la base chargée (anion), peut de ce fait être considéré lui aussi comme un acide.

Force des acides et des bases. — En considérant l'équation générale de la théorie de Brönsted :



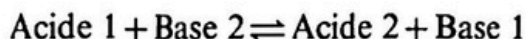
on peut constater que selon l'équilibre, BH peut céder plus ou moins facilement son proton, ou, réciproquement, que la base B peut le fixer plus ou moins solidement.

Par définition, un acide est d'autant plus fort qu'il cède plus aisément son proton ; une base est d'autant plus forte qu'elle le capte plus énergiquement. La force d'un acide ou celle d'une base est ainsi liée à l'importance du transfert de protons.

Pour un acide ou une base fort, le transfert est pratiquement total.

Pour un acide ou une base faible, le transfert est partiel.

Dans la réalité, nous avons vu que l'existence de proton libre n'est pratiquement pas possible et que l'équation réelle est :



Dans ce cas, le transfert de protons fait nécessairement intervenir le comportement des deux antagonistes, c'est-à-dire à la fois l'aptitude de l'acide 1 à céder des protons et celle de la base 2 à capter ces mêmes protons.

La notion de force d'un acide ou d'une base se trouve ainsi relativisée et il faut écrire qu'un acide (ou une base) se comporte vis-à-vis d'une base (ou d'un acide) comme fort (ou faible).

Force d'un acide et d'une base conjugués. — Dans l'équation générale, il est clair que si l'acide 1 se comporte comme fort vis-à-vis de la base 2 et lui cède une très grande proportion de protons, la base 1 conjuguée n'aura que très peu de tendance à capter des protons venant de l'acide 2.

Si dans une réaction acide-base, l'acide se comporte comme fort, la base conjuguée se comportera comme très faible ; la base conjuguée est d'autant plus forte que l'acide est faible.

A la limite, à un acide qui cède la totalité de ses protons à une base, correspond une base conjuguée de force nulle et réciproquement à une base qui capte tous les protons d'un acide donné correspond un acide conjugué de force nulle.

Facteurs intrinsèques d'acidité et de basicité. — Ils expriment *une acidité ou une basicité latente* qui ne peut se manifester qu'en présence d'un accepteur ou d'un donneur de protons.

Ils sont liés à la nature de l'édifice moléculaire de la substance qui fait que dans le langage courant on utilise pour les nommer les termes d'acide ou de base.

SUBSTANCES PROTOGÉNIQUES : ACIDES. — L'aptitude à donner des protons est liée à la structure de l'anion qui demeure après le départ de H^+ , donc de la base conjuguée, et principalement à sa masse et à sa charge électrique.

Acides minéraux binaires. — L'acidité croît avec la diminution de la charge de l'anion, donc avec le numéro de la colonne de la classification périodique où se trouve le métalloïde générateur de l'anion.

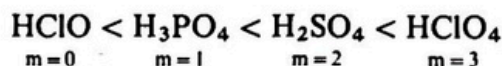
Par exemple, HCl est un acide plus fort que H_2S .

Dans une même colonne, l'acidité croît avec la masse de l'anion ; ainsi l'acide

iodhydrique HI est plus fort que l'acide bromhydrique HBr, lui-même plus fort que l'acide chlorhydrique HCl. Le plus faible est l'acide fluorhydrique HF.

Acides minéraux oxygénés. — L'acidité croît avec la valence positive de l'élément et donc avec le nombre d'atomes d'oxygène.

Plus généralement un acide oxygéné peut être écrit : $\text{XO}_m(\text{OH})_n$. L'acidité augmente lorsque m augmente, ainsi :



Acides organiques. — Peut être considérée comme acide toute molécule ayant un hydrogène mobile.

En général, l'acidité est inférieure à celle des acides minéraux forts.

Les acides organiques, les plus forts, portent des groupements fonctionnels sulfonique $-\text{SO}_3\text{H}$ et carboxylique $-\text{COOH}$. Le premier donne des acides plus forts que le second.

Les substituants peuvent augmenter ou diminuer la mobilité du proton ; ainsi dans les acides gras, l'acidité diminue quand s'allonge la chaîne. En revanche, les effets attracteurs : inducteurs (présence de Cl, NO_2) ou mésomères (noyau aromatique) peuvent augmenter l'acidité.

Ainsi, CCl_3COOH est plus fort que CH_3COOH et le trinitrophénol (acide picrique) est plus fort que le phénol.

SUBSTANCES PROTOPHILIQUES : BASES. — Des règles comparables peuvent être établies.

Bases minérales. — Les éléments des colonnes de la classification périodique de numéros les plus faibles donnent les plus fortes bases. Ainsi la potasse est plus forte que la chaux. De même, l'ammoniac est une base plus forte que l'eau.

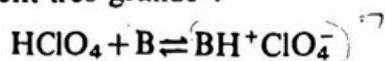
La basicité augmente avec le numéro atomique dans une même colonne : la potasse est plus forte que la soude, elle-même plus forte que la lithine.

Bases organiques. — Le support de la basicité est essentiellement l'azote qui peut accepter le proton par son doublet libre en donnant des dérivés ammonium.

Les amines sont donc basiques mais plus faiblement que les bases fortes minérales. La présence d'un groupement carbonyle ou sulfonyl voisin d'un reste aminé (amide) atténue considérablement la basicité. Plus rarement les autres hétéroatomes : O, P, I sont susceptibles d'accepter le proton en formant des dérivés oxonium, phosphonium ou iodonium. Seuls les hydroxydes d'ammonium quaternaires sont des bases très fortes.

Échelles d'acidité ou de basicité. — La notion de force dépend, comme nous l'avons vu, de la nature de l'antagoniste opposé à l'acide ou à la base. Il est donc plausible de comparer entre eux différents acides ou différentes bases. Mais pour le faire valablement, il est nécessaire de faire réagir un même composé

avec plusieurs antagonistes. Ainsi, on peut considérer les réactions de toutes les bases B avec un même acide ; l'acide perchlorique est souvent choisi en raison de sa force intrinsèquement très grande :



avec

$$K = \frac{|\text{B}| |\text{HClO}_4|}{|\text{BH}^+ \text{ClO}_4^-|} \quad (4)$$

La réaction est plus ou moins importante ; lorsque les forces intrinsèques de l'acide et de la base sont grandes, elle est pratiquement totale. Cependant il est nécessaire de considérer que même dans ce cas, il existe toujours un équilibre.

Dans l'équation (4), la constante K est d'autant plus *petite* que la réaction acide-base est plus *importante*. En effet, la concentration en paires d'ions, qui se trouve au dénominateur, est grande.

D'autre part, K est proportionnelle à la concentration en acide n'ayant pas réagi, lorsque l'équilibre est atteint.

Aussi, pour rendre compte de l'équilibre, envisage-t-on le cas particulier où la concentration en base qui a réagi avec l'acide est la même que celle qui reste libre :

$$|\text{B}| = |\text{BH}^+ \text{ClO}_4^-|$$

Pour obtenir ce résultat, une plus ou moins grande concentration d'acide est nécessaire selon l'aptitude de la base à réagir, c'est-à-dire selon la force de cette base. Cette concentration est facile à déterminer puisque l'équation (4) devient :

$$K = |\text{HClO}_4|$$

Notation pK. — La constante K est peu maniable, car elle correspond à des nombres très petits exprimés sous forme exponentielle : 10^{-n} . Il est donc beaucoup plus facile d'utiliser une notation logarithmique :

$$\log K = \log |\text{HClO}_4| + \log \frac{|\text{B}|}{|\text{BH}^+ \text{ClO}_4^-|}$$

La valeur $\log K$ est un nombre négatif : $-n$.

Pour éviter des erreurs, c'est le cologarithme de la constante qui est employé. Cette valeur est notée « p » au lieu de « colog » par analogie avec la notation pH (potentiel d'hydrogène) utilisée dans les solvants dissociants :

$$\text{pK} = \text{pHClO}_4 - \log \frac{|\text{B}|}{|\text{BH}^+ \text{ClO}_4^-|}$$

Le pK peut ainsi rendre compte de la force de la base. En effet, plus la concentration d'acide perchlorique nécessaire pour atteindre la demi-neutralisation est faible et donc plus la base est forte, plus pHClO_4 est grand et donc plus pK est grand, puisqu'alors $\text{pK} = \text{pHClO}_4$. L'intérêt de cette notation est que le pK est d'autant plus *grand* que la réaction est *importante*.

Echelle de basicité. — Il est ainsi possible de situer des valeurs de pK sur une échelle graduée en valeurs de $pHClO_4$. Chaque base y est placée à la valeur $pK = pHClO_4$ telle que nous l'avons défini.

L'origine de l'échelle : $pHClO_4 = 0$, correspond à une concentration $[HClO_4] = 1$.

Plus pK est grand, donc plus il est éloigné de l'origine, plus la base est forte : ainsi B_2 est plus forte que B_1 (Fig. 2). On a ainsi établi une échelle de basicité.

Il s'en suit que la réaction entre la base et l'acide perchlorique sera d'autant plus importante que la position de pK sera éloignée de l'origine.

REMARQUES. — 1) Des bases telles que le pK soit inférieur à 0 sont trop faibles pour réagir avec l'acide perchlorique.

2) Puisque le point déterminé sur l'échelle correspond à des concentrations égales en base B et en sel $BH^+ClO_4^-$, ce n'est pas la base elle-même mais le couple acide-base conjugués qu'il faut situer sur l'échelle (Fig. 2).

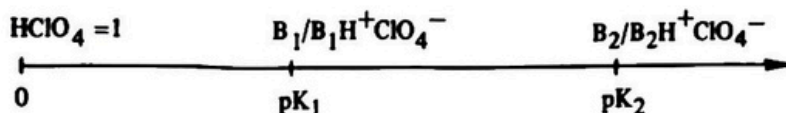
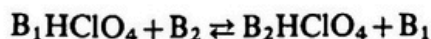


FIGURE 2

3) On peut évidemment établir une telle échelle avec chaque acide HA : $pHA = pHCl$, $pHBr$, pH_2SO_4 (1ère acidité).

CAS DE L'ACTION D'UNE BASE SUR UN SEL. DÉPLACEMENT MUTUEL DES BASES. — Dans le deuxième type d'équilibre, l'équation est :



avec

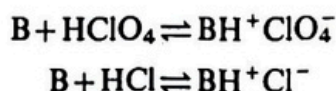
$$\frac{|B_2| |B_1H^+ClO_4^-|}{|B_1| |B_2H^+ClO_4^-|} = \frac{K_2}{K_1}$$

La possibilité d'une réaction de ce type peut être prévue. En effet, seules les bases placées plus loin de l'origine que B_1 peuvent réagir sur le sel $B_1H^+ClO_4^-$. L'aspect quantitatif est déterminé par :

$$\text{colog} \frac{K_2}{K_1} = pK_2 - pK_1$$

c'est-à-dire la distance sur l'échelle $pHClO_4$, qui sépare B_2 de B_1 .

Echelle d'acidité. — Symétriquement, il est facile de concevoir qu'une même base B , par exemple une amine RNH_2 choisie comme étalon puisse réagir sur plusieurs acides et permettre de les classer. Ainsi :



Une échelle pB est établie en partant de :

$$pK = pB - \log \frac{|HA|}{|BH^+ A^-|}$$

Cette échelle est orientée de la droite vers la gauche (Fig. 3) :

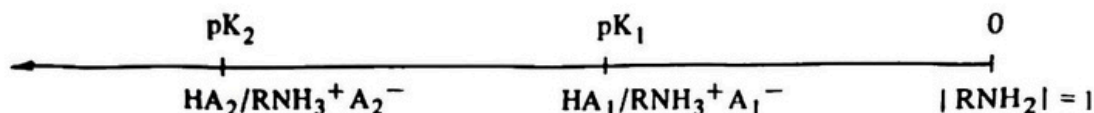


FIGURE 3

c'est-à-dire en sens contraire de l'échelle de basicité.

En effet une réaction donnée :



figure à la fois sur les deux échelles : $pHClO_4$ et $pRNH_2$.

La base RNH_2 figure sur l'échelle de basicité $pHClO_4$ à une distance identique à celle où figure l'acide $HClO_4$ sur l'échelle d'acidité $pRNH_2$ puisque dans les deux cas les valeurs $pHClO_4$ et $pRNH_2$ sont égales à une même valeur : pK . Il est donc plus logique pour les situer l'une par rapport à l'autre de les orienter en sens contraire (Fig. 4) :

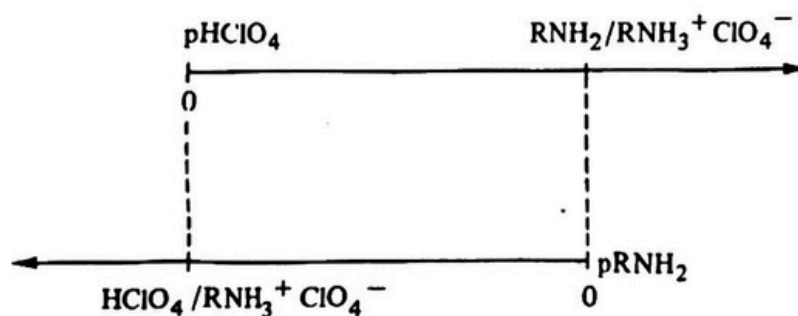
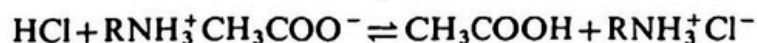


FIGURE 4

CAS DE L'ACTION D'UN ACIDE SUR UN SEL. DÉPLACEMENT MUTUEL DES ACIDES. — Symétriquement, dans le cas de l'action d'une base sur un sel, en appliquant le même raisonnement, il est aisé de conclure que la réaction d'un acide HA_2 sur un sel $RNH_3^+ A_1^-$ peut être prévue en déterminant la différence $pK_2 - pK_1$ sur l'échelle d'acidité. Ainsi HCl déplacera CH_3COOH de ses sels :



Echelle d'acidité unique. — On peut, non plus seulement rapprocher une seule échelle d'acidité et une seule échelle de basicité, mais réunir tous les

résultats dans un tableau qui comporte toutes les combinaisons acide-base (Tableau 2) :

TABLEAU 2

Acides \ Bases				
	B ₁	B ₂	B ₃	
HA ₁	K _{1,1}	K _{1,2}	K _{1,3}	
HA ₂	K _{2,1}	K _{2,2}	K _{2,3}	
HA ₃	K _{3,1}	K _{3,2}	K _{3,3}	
...	...	...	...	

Toutes les bases et tous les acides se trouvent ainsi classés par ordre de force. On constate généralement que les affinités relatives des bases B₁, B₂, B₃, ... pour un acide HA₁ (par exemple HClO₄) et pour un acide HA₂ (par exemple HCl) restent les mêmes, c'est-à-dire que les différences de pK sont sensiblement constantes :

$$pK_{1,2} - pK_{1,1} \simeq pK_{2,2} - pK_{2,1}$$

Lorsque les échelles de basicité sont placées de telle sorte que les positions d'une même base soient sur une même verticale comme le montre la figure 5 dans le cas des échelles pHClO₄ et pHCl, celles-ci ne diffèrent que par leur origine. Une échelle générale de basicité, indépendante en première approximation de l'acide de référence, peut être réalisée. Toutefois, une difficulté subsiste au sujet de la détermination de l'origine. L'habitude a prévalu de ne pas privilégier tel ou tel acide et donc de ne pas indiquer d'origine.

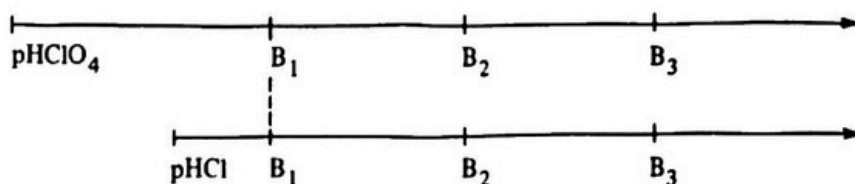


FIGURE 5

Symétriquement, une échelle d'acidité unique peut être déterminée dans les mêmes conditions. Pour les situer l'une par rapport à l'autre (Fig. 6), il suffit de connaître le pK de la réaction entre un acide HA₂ et une base B₂.

Si l'échelle de basicité, où B₂ est située reste fixe, l'échelle d'acidité où la position de HA₂ est connue, sera placée de manière que la distance entre HA₂

et B_2 soit égale à pK . On retrouve ainsi ce qui a été indiqué dans le cas de deux échelles particulières (Fig. 6).

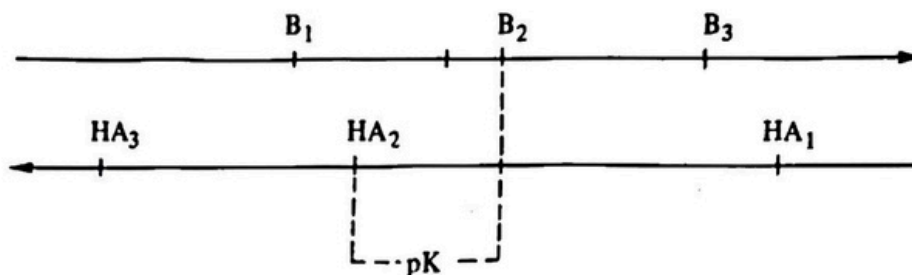


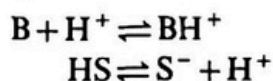
FIGURE 6

L'échelle d'acidité générale ainsi définie est valable pour des solvants comme le benzène, le toluène, les chlorobenzènes, le dichlorométhane, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone.

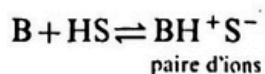
3. — ETUDE DES REACTIONS DE PROTOLYSE DANS DES SOLVANTS PROTOACTIFS PEU DISSOCIANTS

Un solvant protoactif est doué de propriétés acides ou basiques et peut donc réagir sur les substances, bases ou acides, qu'il maintient en solution.

Cas d'un solvant acide. — Soit un solvant HS qui peut céder un proton. Il va jouer, vis-à-vis d'une base B qui y est dissoute, le rôle du deuxième couple acido-basique :



La réaction globale devient :



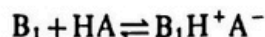
avec la constante de solvolysse :

$$K_s = \frac{|B|}{|BH^+ S^-|}$$

Le réaction de solvolysse se produit plus ou moins selon les forces relatives de la base et du solvant acide. Ainsi dans l'acide acétique, utilisé comme solvant, la pyridine existe quasi totalement sous forme d'acétate de pyridinium ; $|BH^+ S^-|$ est grande donc K_s est petit, et pK_s relativement grand ($pK_s > 0$).

Au contraire, un amide, comme l'urée, se dissout sous forme de molécules non solvolysées, la basicité n'étant pas suffisante ; K_s est grand donc pK_s est petit ($pK_s < 0$).

Dans un tel solvant HS, les bases des deux types ne réagissent pas de la même façon avec un acide HA : les bases faibles comme l'urée réagissent selon le même schéma que dans un solvant inerte :



avec

$$K_1 = \frac{|B_1||HA|}{|B_1H^+A^-|}$$

Le classement sur l'échelle de basicité et les déductions que l'on peut en tirer, sont identiques à ce qui a été vu dans le cas d'un solvant inerte. Mais les bases qui ont subi la solvolysé ont donné une paire d'ions : BH^+S^- et l'équation devient :



avec une constante d'équilibre égale à :

$$k = \frac{|B_2H^+S^-||HA|}{|B_2H^+A^-||HS|}$$

Dans l'expression de la constante, la concentration $|HS|$ peut être considérée comme invariable. En effet par rapport au nombre total de molécules de solvant existant dans le milieu réactionnel, la proportion de molécules ayant participé à la solvolysé est très faible et pratiquement négligeable. Il est donc possible de considérer une nouvelle constante : $k \times |HS|$. Celle-ci peut être reliée à la constante K_s de solvolysé de la base et à la constante K traduisant l'équilibre théorique de la réaction entre B_2 et HA, s'il n'y avait pas de solvolysé.

En effet d'après l'expression de K_s , la concentration en base est :

$$|B_2| = K_s |B_2H^+S^-|$$

En remplaçant $|B_2|$ par cette valeur dans K , il vient :

$$K = \frac{|B_2||HA|}{|B_2H^+A^-|} = K_s \frac{|B_2H^+S^-||HA|}{|B_2H^+A^-|}$$

soit

$$\frac{|B_2H^+S^-||HA|}{|B_2H^+A^-|} = \frac{K}{K_s}$$

Dans ce cas, la position de B_2 (Fig. 7) sur l'échelle de basicité correspond à la valeur $pK - pK_s$, qui est la valeur de pHA pour :

$$|B_2H^+S^-| = |B_2H^+A^-|$$

puisque

$$pK - pK_s = pHA - \log \frac{|BH^+S^-|}{|BH^+A^-|}$$

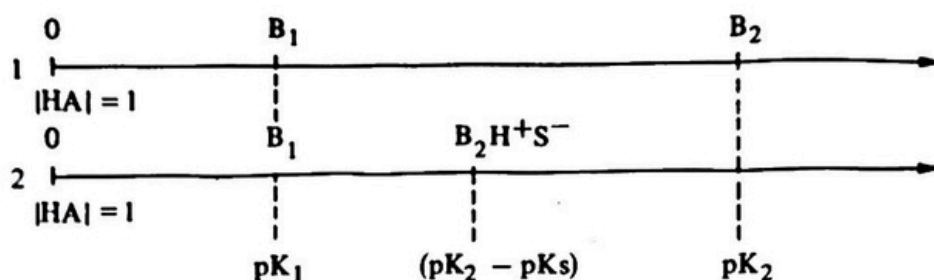
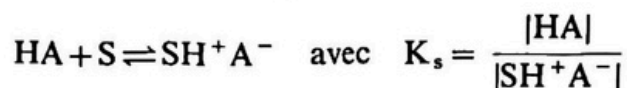


FIGURE 7. — Comparaison des échelles de basicité dans : 1) un solvant inerte
2) un solvant protoactif

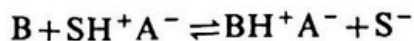
Cas d'un solvant basique. — Le solvant S est susceptible de fixer un proton et donc de se comporter comme une base.

Un acide mis en solution peut réagir selon :



Selon les forces relatives de HA et de S, c'est-à-dire selon la valeur de K_s , la formation de paire d'ions sera plus ou moins grande. Ainsi l'acide perchlorique se dissout dans la pyridine, solvant basique, presque totalement sous forme de perchlorate de pyridinium (pK_s est grand) tandis que le phénol, acide très faible, ne subit pas de solvolysé dans ce même solvant (pK_s est petit).

La force des acides dans ces solvants peut être déterminée à l'aide d'échelles d'acidité comme dans le cas des solvants inertes. Mais symétriquement au cas des bases dans un solvant acide, les acides les plus forts ayant subi la solvolysé n'existeront qu'à l'état de paire d'ions et la réaction réelle est :



avec la constante $pK - pK_s$.

La position de HA sur l'échelle d'acidité correspond donc à cette valeur $pK - pK_s$ et non à la valeur pK .

Limitation des échelles d'acidité ou de basicité par le solvant protoactif.

Effet de nivellement. — Considérons dans un solvant acide, une échelle de basicité pHA où les différentes bases sont classées. D'après ce qui a été vu ci-dessus, les bases fortes qui correspondent aux grandes valeurs de pHA sont solvolysées par le solvant HS et figurent à la position de $\text{BH}^+ \text{S}^-$ c'est-à-dire $pK - pK_s$. Cette valeur rend compte de la différence d'action de la base B sur l'acide HA et sur le solvant acide HS, c'est-à-dire de la différence de force de HA et de SH.

Lorsque les bases B_1 et B_2 sont fortes, c'est-à-dire que la réaction de solvolysé est presque totale, elles existent sous forme de bases solvolysées. Celles-ci ont en commun l'anion S^- qui est en définitive la base la plus forte qui puisse

exister dans le solvant SH. Toutes les bases solvolysées figurent donc sur l'échelle de basicité au même point correspondant à S^- . Il en résulte que l'échelle est limitée à ce point et que les valeurs $pK - pK_s$ sont sensiblement identiques pour toutes les bases fortes : la différence de force entre HA et SH est indépendante de la nature de la base.

Même si une base B_1 est plus forte qu'une autre base B_2 dans un solvant inerte, elle se retrouve donc dans la même position dans le solvant protoactif. Il y a eu nivellement de la force de ces bases par le solvant acide.

D'une manière parallèle, un solvant basique S va provoquer la limitation des échelles d'acidité pB.

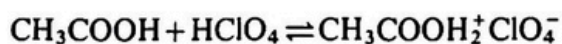
Les acides forts réagissent tous de la même façon sur les bases B, les paires d'ions SH^+A^- correspondant à l'acide SH^+ qui est le plus fort qui puisse exister dans le solvant S.

Un solvant basique exerce donc un effet de nivellement sur les acides forts.

Très fréquemment un solvant est à la fois acide et basique (amphiprotique), c'est le cas de l'acide acétique qui peut réagir avec une base forte comme l'aniline :



en donnant l'acétate d'anilinium et avec un acide fort comme l'acide perchlorique :



Un tel solvant limitera donc à la fois les échelles d'acidité par ses propriétés basiques et les échelles de basicité par ses propriétés acides.

REMARQUE. — Dans un solvant protoactif, les bases fortes B ou les acides forts HA (ou les deux) étant solvolysés, les échelles d'acidité ne sont plus des échelles pB mais pBH^+S^- et les échelles de basicité deviennent des échelles pSH^+A^- .

Echelles d'acidité et de basicité uniques pour un solvant donné. — Comme dans le cas d'un solvant inerte, tous les résultats des différentes échelles d'acidité (ou de basicité) peuvent être rassemblés et permettre au prix de petites approximations d'établir une échelle unique pour un solvant donné. Les acides ou les bases faibles, où le solvant n'intervient pratiquement pas, conservent des positions très voisines de celles qu'ils ont dans un solvant inerte.

Par contre, si le solvant est basique par exemple, tous les acides forts se trouvent solvolysés, et les limitations des différentes échelles d'acidité pB se trouvent réunies sensiblement au même niveau ; quelque soit la base B, il en résulte une limitation générale du côté des acides. De même, l'acidité du solvant entraîne un nivellement des bases fortes et donc une limite du côté basique.

Dans le cas où le solvant possède à la fois les propriétés acide et basique, les deux limitations ont lieu (Fig. 8) :

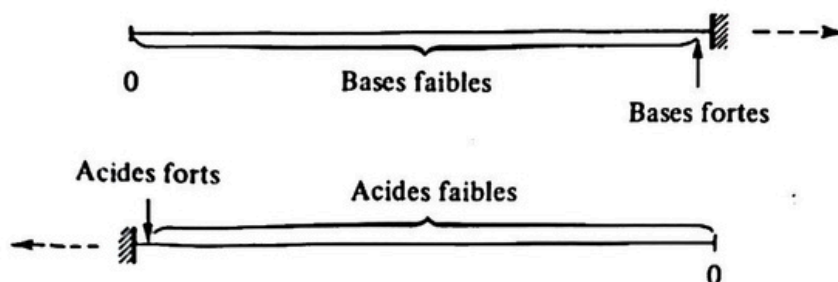


FIGURE 8

La longueur des deux échelles d'acidité et de basicité est identique puisqu'elle correspond au pK des réactions entre acides forts et bases fortes qui sont les plus quantitatives.

Comparaison des échelles d'acidité dans différents solvants. — La différence entre les échelles de basicité et d'acidité dans un solvant inerte et dans un solvant protoactif est donc que dans le premier l'échelle est illimitée alors que dans un solvant protoactif elle est bornée. Entre les limitations amenées par le solvant, le classement des acides et des bases reste inchangé (Fig. 9).

Mais les limites ne sont pas identiques pour chaque solvant. Ainsi, une base B solvolysée dans l'acide trifluoracétique (et donc forte dans ce solvant) sera sans

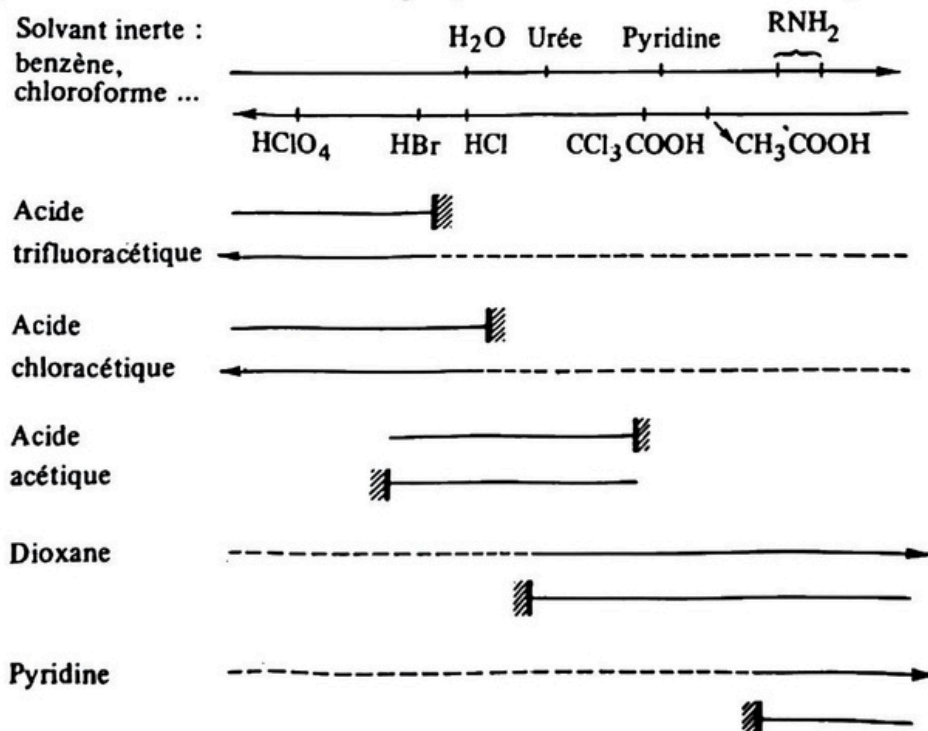


FIGURE 9. — Echelles générales d'acidité et de basicité dans divers solvants et limitations par le solvant.

Limitation du côté basique —| Limitation du côté acide |—

action sur l'acide chloracétique (et donc s'y comportera comme faible).

Dans ces deux solvants, le classement des acides reste identique à celui de l'échelle d'un solvant inerte, car il n'y a de limite que du côté basique.

De même, un acide comme CCl_3COOH qui n'est pas solvolysé dans le dioxanne l'est dans la pyridine où il se comporte donc comme un acide fort.

REMARQUE. — On peut situer une échelle d'acidité ou de basicité dans un solvant protoactif par rapport à l'échelle générale d'un solvant inerte. Il suffit de déterminer la position du solvant en tant que base ou acide sur l'échelle générale. La limitation par le solvant se situe à 1 ou 2 unités de pK plus à gauche pour l'échelle de basicité ou plus à droite pour l'échelle d'acidité.

Ceci n'est qu'une approximation qualitative et il est nécessaire chaque fois que cela est possible de déterminer expérimentalement ces limites.

Pouvoir prototropique du solvant

1) Révélation du caractère acide et détermination de la force d'un acide. — Il exprime l'aptitude du solvant à capter un proton, c'est-à-dire la solvation du proton.

Exemple : l'acide acétique $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}_2^+$
 la pyridine $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$

Le proton provient d'un acide HA et, plus le solvant a un pouvoir prototropique élevé, plus il révèle l'acidité de HA . Ainsi, l'acide chlorhydrique est faible dans le solvant acétique, mais fort dans la pyridine de pouvoir prototropique supérieur.

Le pouvoir prototropique du solvant est ainsi un *facteur extrinsèque* d'acidité dont l'effet vient s'ajouter aux facteurs intrinsèques vus précédemment. La grandeur du pouvoir prototropique est immédiatement visible en observant la position respective des limitations des échelles d'acidité des solvants (Fig. 9).

Ainsi, la limitation dans le cas de la pyridine est située plus à droite que dans le cas de l'acide acétique. Il en résulte que dans le premier de ces deux solvants, tout acide intrinsèquement plus fort que l'acide acétique, par conséquent dont le pK sera situé plus à gauche, se comporte comme fort, alors que dans l'acide acétique, seul l'acide perchlorique sera un acide fort.

2) Révélation du caractère basique et détermination de la force d'une base. — On peut considérer que si le solvant peut jouer le rôle de donneur de proton, c'est parce que son pouvoir prototropique est plus faible que celui de la base qui se trouve révélée.

Plus la différence entre les pouvoirs prototropiques du solvant et de la base est grande, plus le caractère basique est révélé.

L'observation des limites des échelles de basicité (Fig. 9) permet de se rendre compte très facilement de ce fait. Ainsi l'urée se révèle comme forte dans l'acide chloracétique et comme faible dans l'acide acétique.

4. — ETUDE DES REACTIONS DE PROTOLYSE DANS DES SOLVANTS PROTOACTIFS DISSOCIANTS

Par rapport aux cas précédents, la modification essentielle est la dissociation pratiquement totale des paires d'ions : les sels sont donc presque toujours complètement dissociés.

Ainsi le chlorure de pyridinium est dissocié en anion chlorure et cation pyridinium. L'ion chlorure est susceptible de capter un proton pour donner l'acide chlorhydrique : c'est donc une base. L'ion pyridinium, susceptible de céder un proton pour donner la pyridine, est un acide.

Ici interviennent donc les différents types d'acides et de bases cités lors de la présentation de la théorie de Brönsted.

Parmi les acides, outre les molécules classiques (HCl , CH_3COOH), se trouvent :

— des ions positifs : ammonium (conjugué à l'ammoniac ou à une amine) mais également oxonium, sulfonium, iodonium.

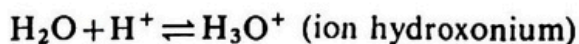
— des ions négatifs : carbonate acide : HCO_3^- ou phosphates : H_2PO_4^- ou HPO_4^{2-} .

Sont basiques de nombreuses molécules : ammoniac, amines et même amides et éthers-oxydes, mais également des anions : Cl^- , CO_3^{2-} , etc.

Réactions des acides et des bases avec le solvant. — Comme dans le cas des solvants protoactifs peu dissociants, un protolyte réagit plus ou moins avec le solvant qui joue soit le rôle d'un acide, soit celui d'une base. Ainsi l'eau est susceptible de se comporter comme un acide :



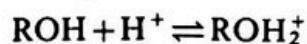
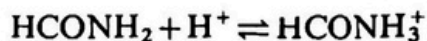
et comme une base :



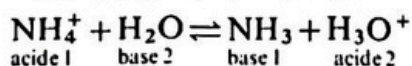
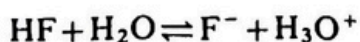
De même, le formamide ou un alcool réagissent selon les équations :



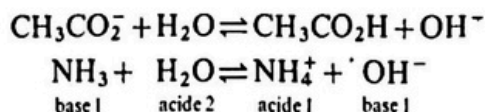
ou :



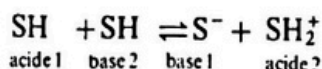
En réalité, comme nous l'avons dit précédemment, le proton n'existe pas à l'état libre, il faut qu'il y ait un couple donneur et un couple accepteur, par exemple :



ou



Dissociation du solvant. – Compte tenu de ces équations, il est possible de regrouper le comportement acide et basique du solvant SH en le faisant intervenir à la fois comme couple acide et couple basique :



par exemple :



A cet équilibre, correspond une constante K :

$$\frac{|\text{S}^-| |\text{SH}_2^+|}{|\text{SH}|^2} = K$$

pour l'eau :

$$\frac{|\text{HO}^-| |\text{H}_3\text{O}^+|}{|\text{H}_2\text{O}|^2} = K$$

La concentration en solvant SH peut être considérée comme constante. En effet, il y a très peu de molécules qui subissent la dissociation ; par exemple dans un litre d'eau, il y a dissociation de 10^{-7} molécule-gramme (soit 1,8 μg d'eau dissociés en 100 ng de proton (lié à une molécule d'eau sous forme H_3O^+) et 1,7 μg d'hydroxyle).

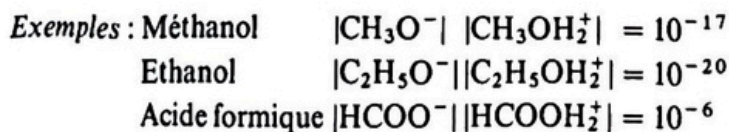
La concentration en solvant ne varie donc pratiquement pas et ceci permet d'écrire :

$$|\text{S}^-| |\text{SH}_2^+| = K \times |\text{SH}|^2 = K_i$$

par exemple :

$$|\text{OH}^-| |\text{H}_3\text{O}^+| = K_e = 10^{-14} \text{ (à } 23^\circ\text{C)}$$

Cette expression, produit des deux concentrations des ions du solvant, est appelée *produit ionique* du solvant. Ce produit ionique peut être inférieur ou supérieur à celui de l'eau.



REMARQUES. — 1) Souvent pour des raisons de simplification d'écriture, au lieu de

$|\text{H}_3\text{O}^+|$ on écrit la concentration en proton $|\text{H}^+|$ sous-entendant ainsi la solvation du proton.

2) Lorsque le solvant est pur, il y a évidemment autant d'ion H_3O^+ que d'ion OH^- formés donc :

$$|\text{S}^-| = |\text{SH}_2^+| = \sqrt{K_i}$$

Dans le cas de l'eau :

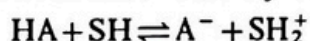
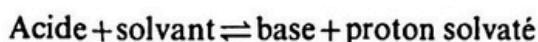
$$|\text{OH}^-| = |\text{H}_3\text{O}^+| = \sqrt{K_e} = 10^{-7} \text{ (à } 23^\circ\text{C)}$$

3) K_i varie avec la température.

TABLEAU 3. — *Produit ionique de l'eau à différentes températures*

	K_e	$ \text{H}^+ $
18 °C	$0,62 \cdot 10^{-14}$	$0,79 \cdot 10^{-7}$
23 °C	$1 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-7}$
25 °C	$1,2 \cdot 10^{-14}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$
100 °C	$58 \cdot 10^{-14}$	$7,6 \cdot 10^{-7}$

Force des couples acide-base. — L'équation de solvolysé d'un acide permet d'écrire comme dans le cas d'un solvant peu dissociant une constante qui ne fait pas intervenir la concentration en solvant SH :



$$K_a = \frac{|\text{Base}| |\text{SH}_2^+|}{|\text{Acide}|} \quad (1)$$

Cette constante est exprimée d'une façon classique, avec au numérateur le produit de concentration du 2ème membre.

Les constantes K envisagées jusqu'à maintenant dans le cas des solvants inertes et peu dissociants correspondraient donc à :

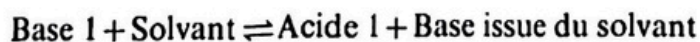
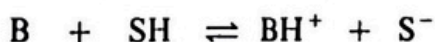
$$K = \frac{1}{K_a}$$

Plus l'acide est fort, plus cet équilibre est déplacé vers la droite, c'est-à-dire que la constante K_a est d'autant plus grande que l'acide est fort. Il en résulte que le $\text{p}K_a$ est d'autant plus petit que l'acide est fort, ce qui est un inconvénient par rapport à ce qui a été indiqué dans les autres types de solvants.

La force de la base conjuguée A^- est d'autant plus faible que l'acide est fort.

La constante K_a caractérise donc la force du couple acide-base.

Dans le cas d'une base, l'équation de solvolysé devient :



avec une constante

$$K_b = \frac{|\text{Acide}||S^-|}{|\text{Base}|} \quad (2)$$

Ici encore, par rapport aux constantes K de basicité utilisées dans les solvants inertes :

$$K_b = \frac{1}{K}$$

Mais le plus important à noter, c'est que cet équilibre n'est pas indépendant de (1). En effet d'après le produit ionique du solvant :

$$|S^-| = \frac{|K_i|}{|SH_2^+|}$$

D'après (1) :

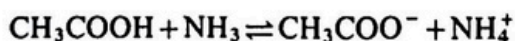
$$\frac{|\text{Acide}|}{|\text{Base}|} = \frac{|SH_2^+|}{K_a}$$

En remplaçant ces valeurs dans (2) :

$$K_b = \frac{|SH_2^+|}{K_a} \times \frac{K_i}{|SH_2^+|} \text{ soit } K_a K_b = K_i$$

L'équilibre (2) se déduit de (1); il suffit donc de considérer ce dernier pour définir la force du couple acide-base. On parlera désormais de K_a , et sauf exception K_b ne sera pas utilisée.

Prévision des réactions. – Elle est possible en considérant les pK des deux couples acide-base intéressés. Ainsi l'acide acétique peut réagir sur l'ammoniac dans l'eau puisque $pK_a = 4,74$ pour le couple acide acétique-acétate et $pK_a = 9,2$ pour le couple ammonium-ammoniac. En effet à la réaction :



correspond la constante :

$$\frac{|CH_3COO^-||NH_4^+|}{|CH_3CO_2H||NH_3|}$$

Or dans l'eau, l'acide acétique est solvolysé selon une réaction d'équilibre dont la constante est :

$$K_a = \frac{|CH_3COO^-||H^+|}{|CH_3COOH|} = 10^{-4,74}$$

L'ammoniac de même est hydrolysé selon :

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = 10^{-9.2}$$

La constante de la réaction entre l'ammoniac et l'acide acétique dans l'eau est aisément calculée puisque :

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{K_{a1}}{[\text{H}^+]} \quad \text{et} \quad \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}}$$

La constante d'équilibre est :

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{NH}_3]} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{4.5}$$

L'équilibre est d'autant plus déplacé vers la droite que K_{a1}/K_{a2} est plus grand donc que K_{a2}/K_{a1} est plus petit et ainsi que $\text{p}K_{a2} - \text{p}K_{a1}$ est plus grand.

Expression numérique de $[\text{SH}_2^+]$; le pH. — Pour une même valeur du rapport, $[\text{Base}]/[\text{Acide}]$, K_a et $[\text{SH}_2^+]$ sont proportionnels. Or l'acide est d'autant plus fort que K_a est plus grand. Il est donc aisé de conclure que la solution est d'autant plus acide que $[\text{SH}_2^+]$ est plus grand. En pratique, et au lieu de la concentration en proton solvaté,* on utilise son cologarithme, appelé potentiel en hydrogène solvaté ou pH. L'équation (1) conduit alors à :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{Base}]}{[\text{Acide}]}$$

Il est important de remarquer que la notation pH introduite par Sørensen dans le cas du seul solvant « eau » se trouve ainsi généralisée à tous les solvants pour peu qu'ils subissent une dissociation analogue à l'eau.

Variation du pH avec l'apport d'acide ou de base. — Le produit ionique K_i est respecté non seulement dans le solvant pur mais dans toutes les solutions.

Ainsi dans le cas de l'eau :

— Si l'eau est pure, toute molécule dissociée libère un ion H^+ solvaté et un ion OH^- , donc

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$$

Le pH de l'eau pure est donc de 7.

— S'il s'agit d'une solution aqueuse d'un acide, il y a transfert du proton de l'acide sur l'eau c'est-à-dire apparition d'ions H_3O^+ supplémentaires, donc $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ et $\text{pH} < 7$

Plus la concentration en acide est grande, plus le pH est petit.

* En toute rigueur, la loi d'action de masse doit s'exprimer en activité et non en concentration et le pH correspond à l'activité en proton solvaté.

— Si au contraire, une base est introduite dans l'eau, elle est solvolysée et conduit ainsi à la formation d'ions OH^- .

Ainsi $|\text{OH}^-|$ augmente et pour respecter K_e il faut que $|\text{H}^+|$ diminue ; donc

$$|\text{H}^+| < 10^{-7} \text{ et } \text{pH} > 7$$

Courbes de pH. — Il faut remarquer que, lorsque l'on passe d'une valeur de pH à une valeur inférieure d'une unité, $|\text{H}^+|$ est passée à une valeur 10 fois plus élevée (Fig. 10 et 11).

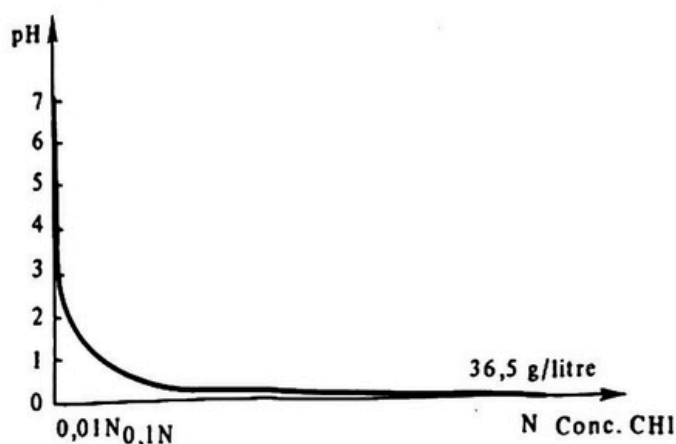


FIGURE 10. — pH en fonction de la dilution d'une solution d'HCl (entre pH = 0 et pH = 7).

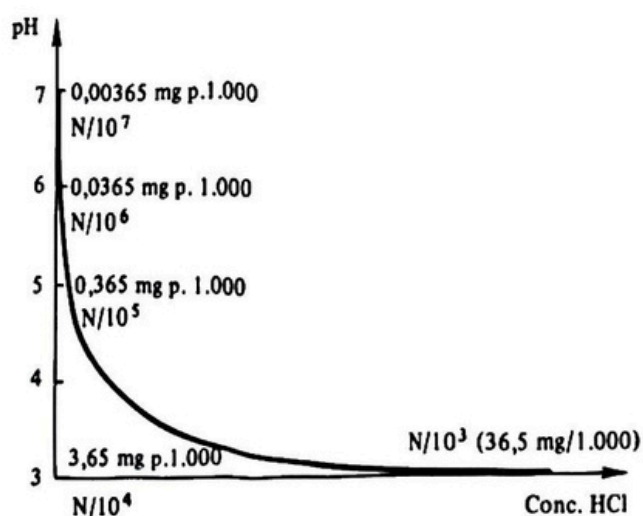


FIGURE 11. — pH en fonction de la dilution d'une solution d'HCl (entre pH = 3 et pH = 7).

La courbe représentant la variation du pH en fonction de la concentration du milieu en ions H^+ permet de comprendre que :

— dans les zones de pH faible (entre 1 et 0), une différence importante de la concentration entraîne une différence peu marquée du pH ;

— dans les zones plus proches de la neutralité au contraire, une différence minime de concentration fait varier le pH de façon très notable.

Variation du pH en fonction de la température. — Le pH varie de façon notable comme l'indique le tableau 4.

TABLEAU 4. — *Modification du pH en fonction de la température*

Température °C	0°	15°	23°	30°	37°
Valeur du pH	7,45	7,12	7,00	6,86	6,65

REMARQUE. — Cette variation est très importante notamment en biologie. Le pH du sang est ainsi mesuré à 37°C ; sa valeur normale est $7,35 < \text{pH} < 7,45$. Une mesure à la température du laboratoire doit être corrigée sous peine d'erreurs graves.

Mesure du pH. — (voir Potentiométrie, p. 177)

Échelles d'acidité et de basicité. — Lorsque $[\text{Base}] = [\text{Acide}]$, $\text{pH} = \text{pK}_a$.

Il est donc possible ici encore de déterminer pour chaque solvant une échelle de basicité et une échelle d'acidité. L'échelle de basicité est relative non plus à un acide indépendant du solvant mais à l'acide dérivé du solvant : le proton solvaté SH_2^+ .

Les bases sont situées en fonction des pK_b .

Comme $K = (1/K_b)$, $\text{pK}_b = -\text{pK}$. Or, pK varie dans le même sens que la force de la base, donc celle-ci augmente *en fonction des pK_b décroissants*.

L'échelle d'acidité correspond à la base S^- et les acides se placent comme précédemment en fonction de $\text{pK} = -\text{pK}_a$ croissant avec la force donc pK_a *varie en sens inverse de la force des acides*.

Mais, dans un solvant dissociant, à chaque acide, quelque soit sa charge, correspond une base conjuguée dont la charge (positive) est inférieure d'une unité à celle de l'acide et le pK_a de l'acide et le pK_b de la base sont reliés par :

$$K_a = \frac{K_i}{K_b} \quad \text{soit} \quad \text{pK}_a = \text{pK}_i - \text{pK}_b$$

A un acide fort, totalement solvolysé et dissocié, correspond une base de force nulle.

A un acide faible, partiellement dissocié, correspond une base conjuguée d'autant plus forte que l'acide est plus faible.

Il est donc possible de rendre compte de la force des acides comme de celle des bases avec une échelle pSH_2^+ c'est-à-dire une échelle de pH classique.

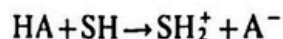
REMARQUE. — Puisque $K_a = K_i/K_b$ et que la constante K utilisée pour déterminer la basicité dans les solvants inertes et peu dissociants est $K = (1/K_b)$, il est facile de déduire de $K_a = K_i \times K$. La constante K_a permet donc de rendre compte de la basicité d'une substance d'une façon tout à fait analogue aux constantes K dans les solvants inertes puisque seul un coefficient de proportionnalité les différencie.

Donc : pK_a varie dans le même sens que la force des bases.

pK_b varie dans le même sens que la force des acides.

Limitation des échelles d'acidité. — Selon un raisonnement identique à celui qui a été fait dans le cas des solvants protoactifs peu dissociants, il n'existe pas d'acide plus fort que SH_2^+ dans le solvant SH.

Tout acide plus fort réagit avec le solvant d'une façon totale :



Il y a donc nivellement de ces acides et l'échelle est donc limitée. En réalité, selon la convention faite depuis le début à propos des échelles de basicité, l'origine est fixée à une valeur $\text{pH}_\text{A} = 0$ (ici $\text{pH} = 0$) c'est-à-dire à une concentration $[\text{SH}_2^+] = 1$. Cette valeur correspond à une solution normale d'un acide fort totalement solvolysé.

Il peut exister des concentrations supérieures 2N, 5N, etc., mais dans ces conditions, à une variation de titre importante correspond une variation très faible de pH, d'autant que dans ce domaine de concentrations, il faut impérativement considérer les activités. Il est donc logique de limiter l'échelle à $\text{pH} = 0$, tout en sachant que des pH un peu inférieurs peuvent exister.

Symétriquement, pour l'échelle d'acidité, l'origine est $\text{pB} = 0$, ici $\text{pS}^- = 0$.

D'après ce qui a été vu :

$$[\text{SH}_2^+][\text{S}^-] = K_i \quad \text{donc} \quad \text{pH} + \text{pS}^- = \text{pK}_i$$

Si $\text{pS}^- = 0$, $\text{pH} = \text{pK}_i$.

Il est ainsi facile de limiter l'échelle du côté des bases à cette valeur de pH (Fig. 12).

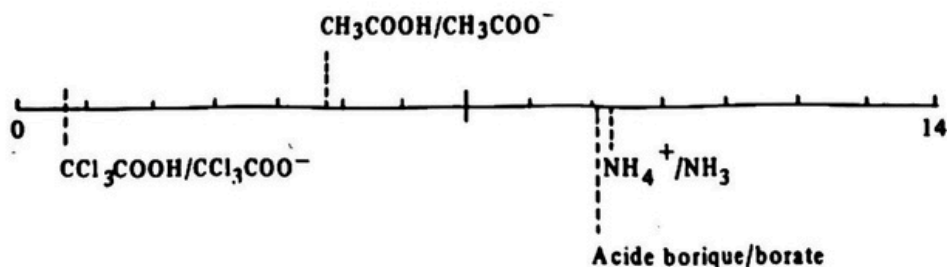


FIGURE 12. — Echelle de pH dans l'eau

Il faut noter ici encore que $\text{pS}^- = 0$ correspond à une valeur $[\text{S}^-] = 1$ soit à une solution normale de base forte et que peuvent exister des solutions plus concentrées, il est donc éventuellement possible de concevoir des $\text{pH} > \text{pK}_i$ mais comme pour les $\text{pH} < 0$ la notation n'a plus d'intérêt.

Facteurs extrinsèques d'acidité et de basicité

1) Influence du pouvoir prototropique sur la force des couples acides-bases. —

1) RÉVÉLATION DE L'ACIDITÉ. — Si deux solvants ont une constante diélectrique identique et ne diffèrent que par leur pouvoir prototropique, ils ne réagissent

pas de la même façon avec un même acide HA (ou BH^+). Plus le solvant a un pouvoir prototropique élevé (il est donc basique) plus l'équilibre est déplacé vers la droite et plus K_a est grand, donc plus l'acide se comporte comme fort.

Ainsi l'acide formique, solvant peu basique, donc à pouvoir prototropique faible, révèle difficilement les acides qui sont moins dissociés (donc moins forts) que dans l'eau.

L'acide chlorhydrique par exemple y est un acide faible; au contraire le formamide, plus basique que l'eau révèle mieux que celle-ci l'acidité: l'acide acétique faible dans l'eau s'y comporte comme un acide fort.

2) RÉVÉLATION DE LA BASICITÉ. — Plus le solvant présente un pouvoir prototropique faible, plus il est acide; il révèle donc beaucoup mieux la basicité de certaines substances. Ainsi dans l'acide formique (comme dans l'acide acétique solvant peu dissociant) les amines, comme les alcaloïdes, se comportent comme des bases fortes, alors qu'elles sont très faibles dans l'eau. Au contraire, le formamide est un mauvais révélateur de la basicité.

3) RELATIVITÉ DE LA NOTION D'ACIDE ET DE BASE. — Une même substance peut réagir différemment selon le solvant dans lequel elle est introduite. En effet, dans un solvant à fort pouvoir prototropique, elle peut céder son proton et se comporter comme acide. Dans un solvant acide, elle peut au contraire capter un proton. Ceci a été indiqué dans le cas de plusieurs solvants, acides acétique et formique, eau; ammoniac, etc.

Si l'on considère par exemple le solvant «eau», on sait que tel protolyte se comporte comme un acide, tel autre comme une base. On peut par ailleurs classer les acides et les bases en fonction de leur force c'est-à-dire de leur aptitude à donner ou à capter les protons (Fig. 13).

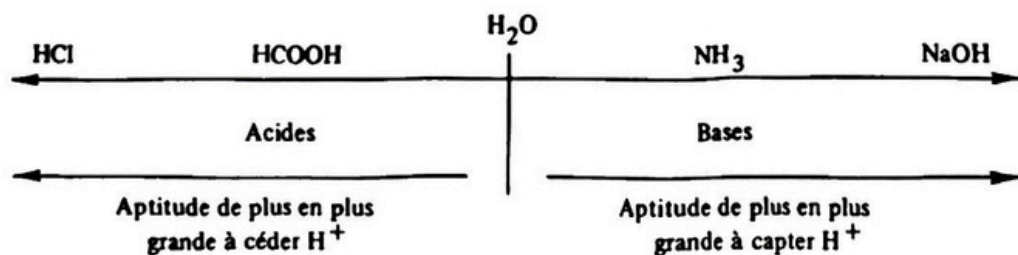


FIGURE 13

Si, maintenant on considère l'acide formique comme solvant, l'acide chlorhydrique est toujours un acide puisque son aptitude à céder des protons est supérieure à celle du solvant. Mais l'eau qui capte les protons du solvant se range maintenant parmi les bases :

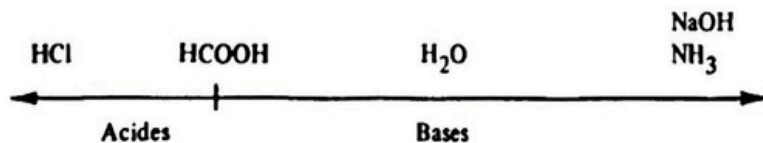


FIGURE 14

Des considérations analogues dans l'ammoniac liquide donnent une autre classification :

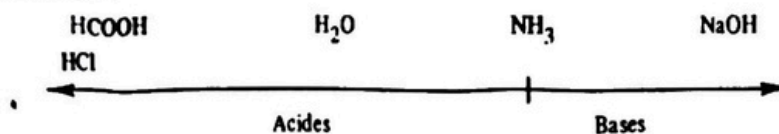


FIGURE 15

L'examen des Fig. 14 et 15 montre que l'eau est passée de la catégorie « base » (dans l'acide formique) à la catégorie « acide » dans l'ammoniac.

En extrapolant, si le solvant est le protolyte le plus avide de protons, toutes les autres substances seront des acides; inversement si le solvant est un très fort donneur de protons (acide sulfurique par exemple) tous les autres protolytes seront des bases. Ainsi disparaît la dualité entre acides et bases qui peuvent être considérés comme formant une série unique :

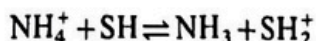
- soit de bases allant des meilleurs aux plus médiocres accepteurs de protons,
- soit d'acides allant des plus faibles aux meilleurs donneurs de protons.

2) Influence de la constante diélectrique. — 1) CAS DES ACIDES. — La constante diélectrique du solvant intervient en diminuant les forces électrostatiques qui maintiennent les ions associés par paires. Un solvant dont la constante ϵ est grande, ne favorise pas toujours pour autant la dissociation.

Il est nécessaire de considérer plusieurs cas selon la charge de l'acide et de la base d'un couple.

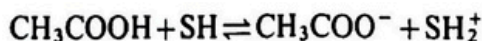
1) *L'acide est chargé positivement*, la charge de la base conjuguée est diminuée d'une unité par rapport à celle de l'acide : BH^+/B ou BH_2^{2+}/BH^+

L'exemple classique en est le couple NH_4^+/NH_3 :



Il n'y a aucune attraction possible entre SH_2^+ et NH_3 (ou entre SH_2^+ et BH^+) donc aucune force électrostatique. L'effet de la constante diélectrique est donc nul. Dans deux solvants qui ne diffèrent que par leur pouvoir diélectrique, les pK_a seront donc identiques.

2) *L'acide n'est pas chargé.* — La base conjuguée est chargée négativement HA/A^- , par exemple CH_3COOH/CH_3COO^- :



Les deux ions issus de la réaction sont de charges opposées. Il y a donc attraction entre eux. D'après l'étude faite page 6, le pK_a est inversement proportionnel à ϵ : si les deux solvants considérés ont le même pouvoir prototropique et ne diffèrent que par ϵ .

$$pK_d = pK_o + C \frac{e_1 e_2}{r} \times \frac{1}{\epsilon}$$

La distance $r = r_1 + r_2$ entre les deux ions est sensiblement constante. La différence entre les pK_a dans les deux solvants est :

$$pK_{a1} - pK_{a2} = C \times \frac{e_1 e_2}{r} \left(\frac{1}{\epsilon_1} - \frac{1}{\epsilon_2} \right)$$

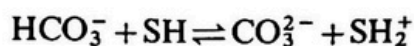
En posant

$$C \times \frac{e_1 e_2}{r} = k \quad : \quad \Delta pK_a = k \Delta \left(\frac{1}{\epsilon} \right)$$

La dissociation augmente quand ϵ augmente.

L'hypothèse de solvants de même pouvoir prototropique constitue une approximation assez grossière mais le résultat est d'une grande utilité pratique : elle est vérifiée notamment dans le cas de l'eau et des alcools.

3) *L'acide est chargé négativement.* — La base conjuguée porte donc une charge négative supplémentaire. A titre d'exemple $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ ou $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$:



La charge e_1 de la base formée est deux fois (ou trois fois dans le cas de PO_4^{3-}) plus grande que dans le cas précédent et e_2 charge du proton solvaté reste identique au cas précédent :

$$C \times \frac{e_1 e_2}{r} = k \times n$$

avec

$$n = 2 \quad \text{pour} \quad \text{CO}_3^{2-}$$

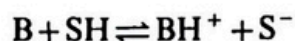
$$n = 3 \quad \text{pour} \quad \text{PO}_4^{3-} \dots$$

Dans le cas du couple carbonate acide/carbonate neutre :

$$\Delta pK_a = 2k \Delta \left(\frac{1}{\epsilon} \right)$$

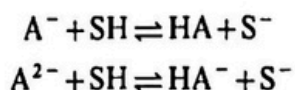
La dissociation va donc augmenter beaucoup plus rapidement que dans le cas précédent avec l'élévation de la constante.

2) CAS DES BASES. — 1) *La base est chargée positivement ou n'est pas chargée.* — Couple $\text{BH}_2^+/\text{BH}^+$ ou BH^+/B (par exemple l'ammoniac NH_3) :



Les deux ions formés par solvolysé sont de signe opposé, il y a donc une influence de la constante diélectrique d'autant plus importante que la charge de l'acide conjugué est plus importante (voir ci-dessus).

2) La base est chargée négativement. — Couple HA/A^- ou $\text{HA}^-/\text{A}^{2-}$ par exemple :



Il n'y a pas de possibilité de liaison électrostatique, la constante diélectrique est donc sans aucune influence.

Classification des solvants en fonction de leur pouvoir prototropique et de leur constante diélectrique. — On distingue selon le pouvoir prototropique, des solvants protogéniques à caractère acide préférentiel (faible pouvoir prototropique), des solvants protophiliques à caractère basique prépondérant (à fort pouvoir prototropique), et entre les deux, des solvants qui peuvent aussi bien jouer le rôle d'acide que celui de base : ce sont les solvants amphiprotiques.

Solvants protogéniques :

ϵ forte (solvants dissociants)	{ acide formique acide sulfurique acide phosphorique
ϵ faible (solvants peu dissociants)	{ acide acétique acides halogénoacétiques

Solvants amphiprotiques :

ϵ forte (solvant dissociant)	{ eau
ϵ faible (solvants peu dissociants)	{ alcools

Solvants protophiliques :

ϵ forte (solvants dissociants)	{ hydrazine N_2H_4 ammoniac formamide
ϵ faible (solvants peu dissociants)	{ éthylène diamine pyridine

Échelles de pH dans différents solvants. — Pour connaître l'influence du solvant sur la force d'un acide ou d'une base, il est souhaitable de pouvoir situer les échelles les unes par rapport aux autres (Fig. 16). Pour ce faire, on peut considérer le pK_a d'un protolyte donné dans les deux solvants, soit par exemple $\text{pK}_{a(\text{H}_2\text{O})}$ et $\text{pK}_{a(\text{S})}$.

La différence $\text{pK}_{a(\text{H}_2\text{O})} - \text{pK}_{a(\text{S})} = \text{pk}_s$ mesure approximativement le décalage de la limitation par le solvant S par rapport à celle du solvant eau (vers les milieux moins acides).

Si l'on connaît de même les valeurs des constantes de basicité, on a :

$$\text{pK}_{b(\text{H}_2\text{O})} - \text{pK}_{b(\text{S})} = \text{pk}'$$

La limitation par le solvant S est déplacée de pk' , vers les milieux moins basiques.

Le produit ionique du solvant S qui correspond à la longueur de l'échelle d'acidité est donné par comparaison avec celui de l'eau par $pK_e - pK'_s - pK'_s$ (soit $14 - pK_s - pK'_s$).

Cette opération de classement des échelles est nécessairement approximative. En effet, les couples BH^+/B ne subissent pas l'influence de la constante diélectrique alors que les couples HA/A^- la subissent. Aussi, souvent, utilise-t-on de préférence les premiers.

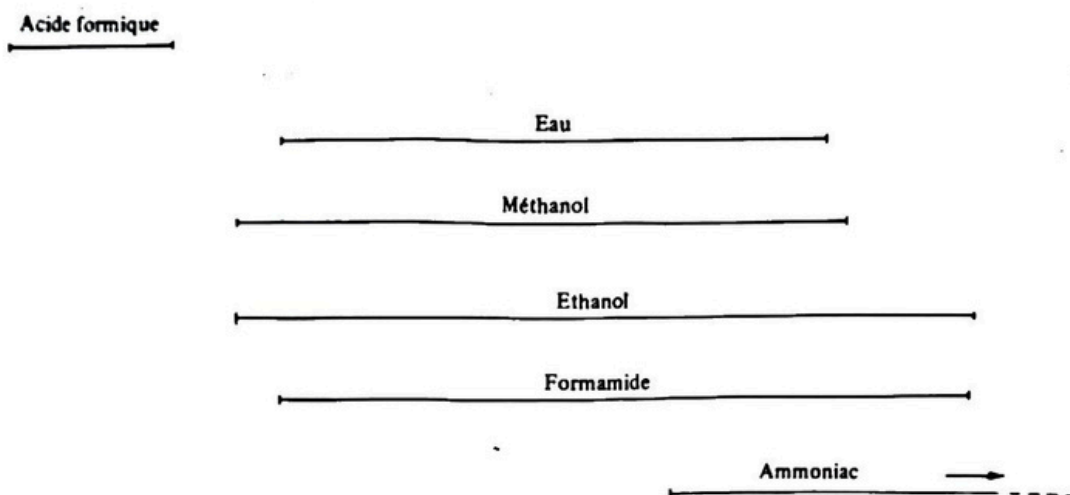


FIGURE 16. — Comparaison des échelles de pH de divers solvants dissociants

Relations entre le pH et le pK_a - 1) Formule générale. — La formule générale présentée à propos du pH est :

$$pK_a = pH - \log \frac{|\text{base}|}{|\text{acide}|}$$

C'est la seule utilisable en toute circonstance. Mais dans de nombreux cas l'on peut utiliser des formules approximatives surtout pour calculer le pH de solutions d'acide ou de base dont on connaît le pK_a .

2) Formules approximatives. — Elles ne sont valables que pour des protolytes faibles dans le solvant dissociant considéré. Pour bien établir cette différence de force, les notations vont être précisées :

Un acide est désigné par HA s'il est fort,

Ha s'il est faible.

Une base de même par B si elle est forte,

b si elle est faible.

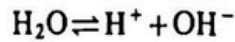
FORMULE APPROXIMATIVE RELATIVE À UN ACIDE. — Soit un acide faible Ha dont on prépare une solution aqueuse à une concentration initiale c. L'acide est partiellement dissocié selon l'équation :



Cette dissociation s'effectue dans le respect de la constante d'ionisation :

$$K_a = \frac{[H^+][a^-]}{[Ha]} \quad (1)$$

Mais, par ailleurs, il ne faut pas oublier que l'on a toujours l'ionisation de l'eau, exprimée par l'équation :



et que doit être respectée la valeur du produit ionique de l'eau :

$$[H^+][OH^-] = K_e = 10^{-14}$$

On a donc, en toute rigueur, les deux égalités suivantes :

$$\begin{aligned} c &= [Ha] + [a^-] \\ H^+ &= [H^+]_{H_2O} + [H^+]_{Ha} \end{aligned}$$

On écrit que :

— pour la première égalité, parmi les molécules d'acide Ha introduites initialement, certaines ne sont pas dissociées et leur concentration est [Ha]; les autres sont dissociées en donnant un ion a^- pour une molécule dissociée : leur concentration est donc égale à $[a^-]$;

— pour la deuxième égalité, les ions H^+ proviennent, soit des molécules d'eau dissociées et leur concentration est $[H^+]_{H_2O}$, soit des molécules d'acide dissociées et leur concentration est $[H^+]_{Ha}$.

La relation approchée est obtenue en faisant les deux approximations suivantes :

1) On considère que l'acide Ha est suffisamment faible pour que le nombre de molécules dissociées soit négligeable devant le nombre de molécules non dissociées. On peut donc négliger $[a^-]$ devant [Ha] et écrire :

$$c = [Ha] + [a^-] \simeq [Ha]$$

2) On considère que le nombre d'ions H^+ provenant de la dissociation de l'eau est négligeable devant le nombre d'ions H^+ provenant de la dissociation de l'acide (ce qui suppose que l'acide n'est pas trop faible). On peut donc négliger $[H^+]_{H_2O}$ devant $[H^+]_{Ha}$ et écrire :

$$[H^+] = [H^+]_{H_2O} + [H^+]_{Ha} \simeq [a^-]$$

(en effet, toute molécule Ha dissociée libère un ion a^- en même temps qu'un ion H^+). En conséquence, la formule (1) s'écrit :

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{c} \quad \text{ou} \quad [H^+]^2 = K_a c$$

soit en notation p :

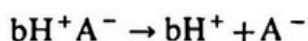
$$pH = \frac{1}{2}pK_a - \frac{1}{2}\log c$$

Cas d'un sel d'acide fort et de base faible. — Un tel sel provient de la réaction :



La base A^- conjuguée à un acide fort est de force négligeable, sinon nulle. Elle ne peut donc pas réagir avec l'acide bH^+ et l'équation n'est donc pas équilibrée.

Le sel bH^+A^- introduit dans le solvant dissociant peut être considéré comme totalement dissocié :



Dans la solution, il y a donc un acide bH^+ de force réelle (puisque conjugué à une base faible) à la concentration c du sel (c est toujours exprimé en mole par litre) et une base A^- de force nulle qui n'intervient donc pas sur le solvant. La solution est donc ici encore, uniquement une solution d'acide faible.

Hydrolyse. — L'acide bH^+ est le cation du sel considéré. L'action du solvant sur celui-ci entraîne la formation d'une molécule de base b non chargée et on a donc un retour à la substance qui a été à l'origine de la formation du sel (1). On parle donc de *remolarisation* de la base par le solvant.

Dans le cas du solvant eau, le phénomène porte le nom bien connu d'*hydrolyse*.

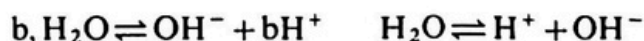
REMARQUES. — 1) Dans le cas du sel bH^+A^- , seul l'acide bH^+ a une force réelle et peut réagir avec le solvant. Ceci explique que dans l'eau le pH d'une solution d'un tel sel (par exemple le chlorure d'ammonium) soit inférieur à 7.

2) Pour que l'hydrolyse puisse se produire, il faut que la cation (ou l'anion) soit un acide (ou une base) de force réelle.

Ceci exclut donc toute action du solvant sur un sel d'acide fort et de base forte BH^+A^- , puisque BH^+ conjugué à une base forte est un acide de force nulle, et A^- conjuguée à un acide fort est une base de force nulle.

Le pH d'une telle solution dans l'eau sera donc exactement celui du solvant pur, soit $\text{pH} = 7$.

FORMULE APPROXIMATIVE RELATIVE À UNE BASE. — Un raisonnement analogue peut être appliqué au cas d'une solution aqueuse d'une base b à une concentration initiale c . On a les équations exprimant la dissociation de la base et de l'eau :



Doivent être respectées les constantes :

$$K_a = \frac{|\text{H}^+| |\text{b}|}{|\text{bH}^+|} \quad K_e = |\text{H}^+| |\text{OH}^-| = 10^{-14}$$

En toute rigueur, on a :

$$c = |\text{b}| + |\text{bH}^+|$$

$$|\text{OH}^-| = |\text{OH}^-|_{\text{H}_2\text{O}} + |\text{OH}^-|_{\text{b}}$$

Approximativement, on a :

$$c = |b| + |bH^+| \simeq |b|$$

$$|OH^-| = |OH^-|_{H_2O} + |OH^-|_b \simeq |OH|_b = |bH^+|$$

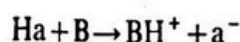
D'où l'expression de K_a :

$$K_a = \frac{|H^+|c}{|OH^-|} = \frac{|H^+|^2 c}{K_e} \quad \text{ou} \quad |H^+|^2 = \frac{K_a K_e}{c}$$

Soit, en notation p :

$$pH = 7 + \frac{1}{2}pK_a + \frac{1}{2} \log c$$

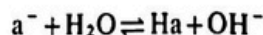
Cas d'un sel d'acide faible et de base forte. — Ce sel est formé lors de la réaction :



La base a^- conjuguée à un acide faible se comporte donc comme une base réelle qui réagit avec le seul acide existant : le solvant.

En effet, BH^+ conjugué à une base forte ne se comporte pas comme acide dans le solvant. Lorsqu'il est dissout, ce sel, comme dans tous les autres cas, est entièrement dissocié en BH^+ et a^- . Du point de vue de l'équilibre acido-basique, on a une solution de l'unique base a^- .

REMARQUE. — Dans l'eau, il y a donc hydrolyse avec remolarisation de l'acide Ha par le solvant :



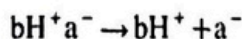
La solution de base a^- présente évidemment un pH supérieur à 7. C'est le cas par exemple d'une solution de carbonate de potassium, ou de borate de sodium.

LIMITES DE VALIDITÉ DES FORMULES APPROXIMATIVES. — Elles sont nettement explicitées dans le diagramme de Flood (Fig. 17). Les portions linéaires des courbes (entourées par des pointillés) correspondent à la zone de validité de ces formules.

A l'extérieur de cette aire, le pK_a est trop grand (acide trop faible ou base trop forte) ou la dilution est trop élevée pour que les formules puissent être appliquées sans erreur.

Par exemple, dans l'eau le pK_a de la première acidité de l'acide phosphorique étant 2,1, il s'agit d'un acide que l'on peut classer comme fort. De même, le pK_a du phénol est de 9,5, c'est un acide très faible. Dans l'un et l'autre cas, il ne faut pas appliquer sans restriction la formule approximative.

FORMULE APPROXIMATIVE DANS LE CAS D'UN SEL D'ACIDE ET DE BASE FAIBLES. — Ce sel se dissocie dans la solution aussi complètement que les précédents selon :



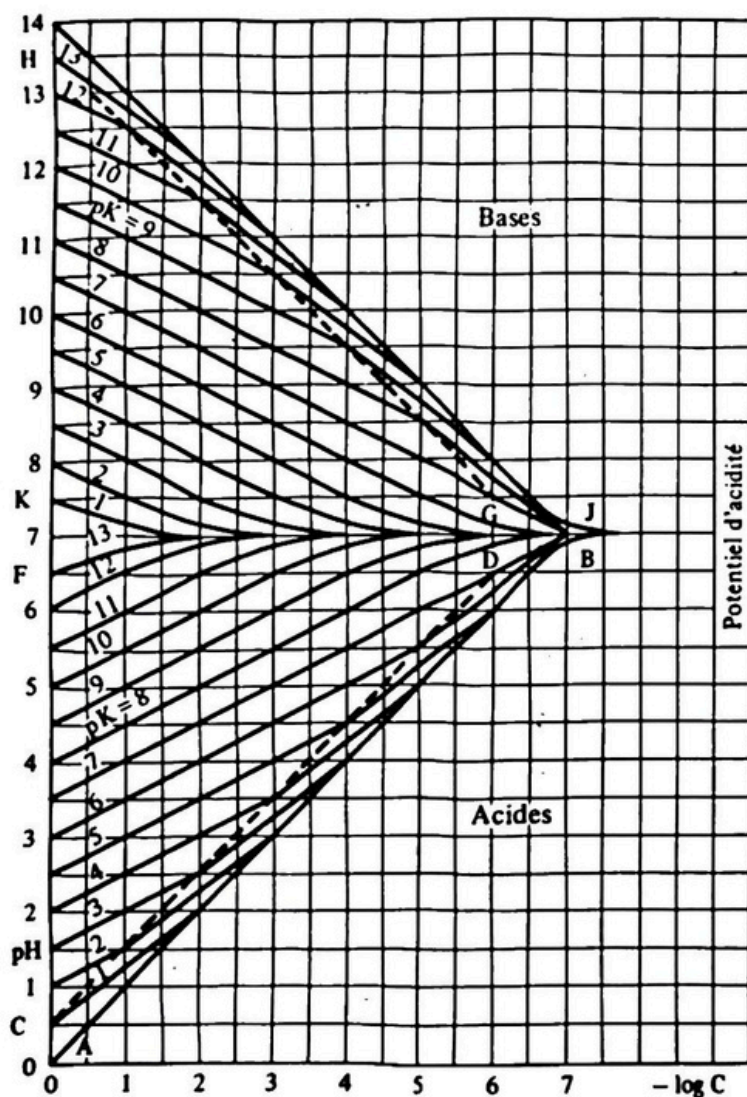
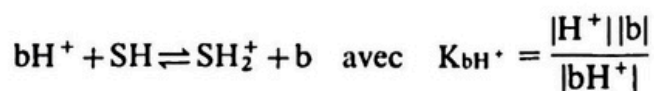
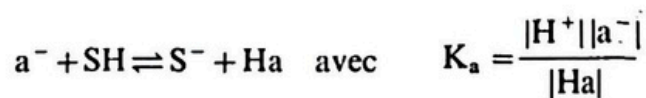


FIGURE 17

Se trouvent donc en présence un acide faible bH^+ (conjugué à la base faible b) et une base faible a^- (conjugué de l'acide de départ Ha). On a donc une solution contenant à la fois un acide et une base faibles qui réagissent chacun avec le solvant :



le produit ionique du solvant $|SH_2^+||S^-| = K_1$ doit être évidemment respecté.

Les deux constantes K_a et K_{bH^+} ne sont pas indépendantes puisque la concentration $|H^+|$ se retrouve dans les deux équations.

Pour rendre compte de ce fait, il est nécessaire de les relier dans une expression unique. Ce résultat est obtenu en faisant le produit :

$$K_a K_{bH^+} = \frac{[H^+]^2 [a^-] [b]}{[Ha] [bH^+]}$$

Si le sel est à la concentration c dans le solvant :

$$c = [bH^+] + [b]$$

$$c = [a^-] + [Ha]$$

Ici, une approximation supplémentaire doit être envisagée.

Elle suppose que l'acide bH^+ et la base a^- sont solvolysés dans des proportions très voisines, donc que :

$$[b] \simeq [Ha]$$

A cette condition :

$$[bH^+] = c - [b] \quad \text{et} \quad [a^-] = c - [Ha]$$

sont très voisines :

$$[bH^+] \simeq [a^-]$$

L'équation se simplifie alors :

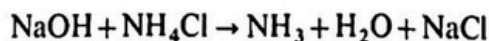
$$K_a K_{bH^+} = [H^+]^2$$

En passant au cologarithme :

$$pH = \frac{1}{2}pK_a + \frac{1}{2}pK_{bH^+}$$

Conséquences pratiques de l'étude des relations entre le pH et le pK. —
 DÉPLACEMENT MUTUEL DES ACIDES ET DES BASES. — Un acide fort « chasse » un acide faible de ses sels. Une base forte « chasse » une base faible de ses sels.

Exemples : $HCl + C_6H_5COONa \rightarrow C_6H_5COOH + NaCl$



L'explication du phénomène est la suivante : le sel est totalement dissocié en solution et les ions libérés doivent satisfaire aux équilibres concernant soit l'acide, soit la base faible correspondant. Par exemple, pour un sel $BH^+ a^-$, devra être respectée la valeur de la constante d'ionisation :

$$K_a = \frac{[H^+] [a^-]}{[Ha]}$$

L'addition d'un acide fort HA, totalement dissocié, augmente donc $[H^+]$.

Pour que K_a conserve sa valeur, il faut que $[a^-]$ diminue, ce qui entraîne une molarisation de certains ions a^- avec des ions H^+ pour donner des molécules Ha. Ceci se ramène, en fait, à un recul d'ionisation de l'acide Ha.

RECU D'IONISATION. — L'addition à une solution d'acide faible (ou de base faible), d'un électrolyte totalement dissocié en donnant l'un des ions libérés par l'acide (ou la base) faible, provoque une diminution de l'ionisation de l'acide (ou de la base) faible. L'explication est donnée par un même raisonnement que le précédent.

Soit, par exemple, un acide Ha ; la dissociation se fait en respectant la valeur de K_a :

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{a}^-]}{[\text{Ha}]}$$

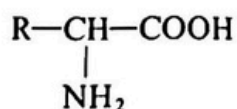
L'addition d'un électrolyte totalement dissocié et apportant, soit des ions H^+ , soit des ions a^- entraîne une molarisation sous forme de Ha . Ce phénomène donne lieu à de nombreuses applications analytiques. (Exemple : précipitation fractionnée des sulfures ou des hydroxydes.)

EFFET TAMPON (voir page 67).

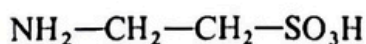
Comportement des ampholytes dans les solvants dissociants. Définition. — Un ampholyte (ou amphotère) est une substance qui peut se comporter à la fois comme un acide ou comme une base. Les solvants amphiprotiques comme l'eau en sont un exemple.

Mais il existe également plusieurs autres types d'ampholytes :

- des anions dérivés de polyacides et possédant encore des protons : carbonate acide HCO_3^- , phosphates H_2PO_4^- et HPO_4^{2-} ;
- certaines hydroxydes métalliques : $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$;
- des molécules organiques portant à la fois des groupements donneurs de protons : $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, phénols, et des groupements accepteurs : amines. Les plus connus sont les α - aminoacides, dont l'importance biologique est très grande :



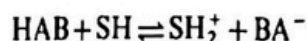
Le plus simple est l'acide aminoacétique ou glycine. Mais il existe également de nombreuses molécules d'intérêt pharmaceutique comme l'acide paraamino-benzoïque et des dérivés sulfoniques comme la taurine



Constante d'ionisation. — Un ampholyte peut être caractérisé par deux constantes K_a correspondant au caractère acide et au caractère basique. Pour bien marquer la liaison de ces deux caractères, l'ampholyte est symbolisé par HAB^* .

* Le fait d'utiliser des lettres majuscules ne préjuge en rien de la force de l'acide ou de la base.

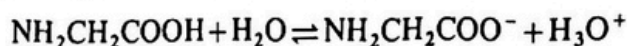
1) COMPORTEMENT ACIDE. — L'équilibre :



correspond au couple HAB/BA^- . Il permet de définir une constante K_{a1} :

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{BA}^-]}{[\text{HAB}]} \quad (1)$$

Par exemple, la glycine $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ peut réagir avec l'eau selon :



avec la constante K_{a1} :

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-]}{[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}]}$$

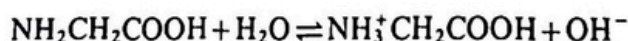
2) COMPORTEMENT BASIQUE. — La réaction avec le solvant correspond à l'équation :



Le couple acide base est donc HABH^+/HAB . La constante K_{a2} de cette seconde réaction est :

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{HAB}]}{[\text{HABH}^+]} \quad (2)$$

En reprenant l'exemple de la glycine dans l'eau :



et

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}]}{[\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH}]}$$

REMARQUE. — Cette constante K_{a2} est analogue aux constantes K_{bH} définies dans le cas des sels. On peut encore trouver dans certains ouvrages une constante de type K_b pour rendre compte de cet équilibre.

3) RELATION ENTRE LES DEUX COMPORTEMENTS. — Comme dans le cas d'un sel d'acide faible et de base faible, les comportements acide et basique co-existent dans la même solution et il ne faut pas les étudier indépendamment sous peine d'erreurs de raisonnement. Il convient de considérer une nouvelle constante qui est le produit des deux précédentes :

$$K_{a1} K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{BA}^-]}{[\text{HAB}]} \times \frac{[\text{H}^+][\text{HAB}]}{[\text{HABH}^+]}$$

Après simplification, l'équation devient :

$$K_{a1} K_{a2} = \frac{[H^+]^2 [BA^-]}{[HABH^+]} \quad (3)$$

soit

$$pK_{a1} + pK_{a2} = 2pH - \log \frac{[BA^-]}{[HABH^+]} \quad (4)$$

pH isoélectrique. — Par définition, c'est le pH auquel la solution contient autant d'ions $HABH^+$ que d'ions BA^- . La valeur de ce pH se déduit facilement de l'équation (4) puisque le 2ème terme du second membre s'annule :

$$pH_i = \frac{1}{2}pK_{a1} + \frac{1}{2}pK_{a2}$$

En dessous de pH_i , il y a prédominance d'ions $HABH^+$, en effet d'après (3), si $[H^+]$ augmente il faut que $[BA^-]$ diminue et $[HABH^+]$ augmente. Inversement, au dessus de pH_i ce sont les ions BA^- qui sont les plus nombreux.

AMPHIONS. — Dans le cas des ampholytes bifonctionnels du type des acides aminés, la solution au pH isoélectrique contient essentiellement non pas les formes $NH_3^+CH_2COOH$ et $NH_2CH_2COO^-$ mais des ions portant à la fois une charge positive et une charge négative :



Cet ion est nommé *amphion* ou *zwitterion*. Ceci ne change en rien le raisonnement qui est plus facile à développer avec deux ions séparés.

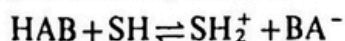
REMARQUE. — La formule donnant le pH isoélectrique est identique à celle donnant d'une façon approximative le pH d'une solution d'un sel d'acide faible et de base faible. Ceci est normal puisque à pH_i on a une solution contenant la même concentration en acide et en base, comme dans le cas d'une solution d'un sel bH^+a^- .

pH d'une solution d'ampholyte. — Il est donné par l'équation (4) et il suffit de connaître la concentration de chacun des deux ions acide et basique. Pour ce faire, on peut appliquer la règle d'électroneutralité des solutions qui indique que quelles que soient les réactions de protolyse qui se produisent dans une solution d'un ou plusieurs électrolytes, celle-ci reste électriquement neutre. Elle se traduit par l'expression générale :

$$\Sigma \text{ charges négatives} = \Sigma \text{ charges positives}$$

dans laquelle interviennent tous les anions et cations libérés.

Dans le cas présent, à partir des équations :



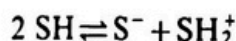
on peut écrire :

$$[HABH^+] + [SH_2^+] = [S^-] + [BA^-]$$

soit :

$$|BA^-| = |HABH^+| + |SH_2^+| - |S^-|$$

Les concentrations $|SH_2^+|$ et $|S^-|$ ne sont pas très importantes car il faut respecter l'équilibre relatif au solvant et donc le produit ionique du solvant K_i :



Dans le cas d'un ampholyte où les comportements acide et basique se compensent plus ou moins, le pH de la solution se trouve à une valeur voisine de $\sqrt{K_i}$.

Par exemple, dans l'eau, ce pH est très généralement de 7 ± 3 ce qui correspond à des limites de la valeur de :

$$\begin{aligned} |H_3O^+| &= 10^{-4} \quad \text{et} \quad |OH^-| = 10^{-10} \quad \text{pour} \quad pH = 4 \\ |H_3O^+| &= 10^{-10} \quad \text{et} \quad |OH^-| = 10^{-4} \quad \text{pour} \quad pH = 10 \end{aligned}$$

Les concentrations $|BA^-|$ et $|HABH^+|$ sont généralement bien supérieures à 10^{-4} et a fortiori à 10^{-10} . Il est aussi possible de négliger la différence $|SH_2^+| - |S^-|$ devant elles et d'écrire : $|BA^-| \simeq |HABH^+|$.

On en déduit donc que le pH de la solution est :

$$pH \simeq \frac{1}{2}pK_{a1} + \frac{1}{2}pK_{a2} = pH_i$$

5. — LA NEUTRALISATION ACIDE-BASE

Définition et importance de la neutralisation. — Neutraliser un acide par une base (ou inversement, une base par un acide) consiste à mettre en présence des quantités équivalentes de l'acide et de la base, quelque soit le solvant.

La neutralisation est une opération fondamentale en analyse quantitative, car elle permet de déterminer la concentration d'une solution d'acide ou de base. En effet, si $x \text{ cm}^3$ d'une solution d'acide sont neutralisés par $y \text{ cm}^3$ d'une solution de base et si l'on connaît le titre de l'une des solutions, on en déduit facilement le titre de l'autre.

En pratique, on réalise un titrage volumétrique, c'est-à-dire que l'on ajoute, à un volume déterminé de solution de l'un des antagonistes, des volumes croissants de solution de l'autre antagoniste, jusqu'à ce que la neutralisation soit obtenue. On voit qu'il faut pouvoir apprécier le moment où l'on a ajouté le volume de solution titrante correspondant exactement à la neutralisation ou, en d'autres termes, le « point d'équivalence ».

C'est la variation de la concentration en acide ou en base qui se produit au voisinage de la neutralisation qui permet d'apprécier ce point d'équivalence.

Pour le déterminer, on peut tracer deux types principaux de courbes en portant en abscisse les quantités de réactif ajoutées et en ordonnées :

— soit directement, la concentration elle-même et l'on obtient des droites ;
 — soit plus souvent, le logarithme de la concentration ; dans le cas d'une réaction acide-base, on obtient des courbes $\text{pH} = f(V)$ ou $\text{pH} = f(c)$.

Dans le cas de solvants dissociants, c'est le deuxième modèle qui est choisi puisque les ions SH_2^+ sont libres et que l'on peut sans aucune difficulté déterminer le pH.

Mais la question pourrait se poser dans le cas des solvants peu dissociants. En réalité, comme cela a été indiqué dans le premier chapitre, la paire d'ions présente toujours une légère dissociation, et il existe ainsi une petite quantité de protons solvatés SH_2^+ libres, donc la possibilité de tracer une courbe de variation du pH.

Pour faciliter la compréhension, les courbes de neutralisation sont étudiées dans le cas de solvants dissociants et surtout dans l'eau, mais les résultats obtenus sont immédiatement applicables aux autres solvants protoactifs basiques.

Courbes de neutralisation. — Au point d'équivalence, la solution qui provient de la réaction entre un acide et une base n'est autre qu'une solution du sel formé par les deux antagonistes.

Lors de l'étude des relations entre le pH et le pK_a , les différents cas possibles ont été envisagés et les valeurs du pH de ces solutions salines, calculées. Ces valeurs dépendent de la force de l'acide et de celle de la base. Les courbes seront donc différentes selon la nature de l'acide et de la base. Il y a donc plusieurs cas à considérer.

1) Neutralisation d'un acide fort HA par une base forte B. — A) VARIATION DU pH. — 1) *Au départ.* — Soit c la concentration de la solution d'acide HA, ce dernier étant un acide fort, est totalement dissocié et l'on a :

$$[\text{H}^+] = c \quad \text{soit} \quad \text{pH} = \log \frac{1}{c}$$

2) *Au point d'équivalence.* — Le mélange obtenu est une solution de sel BHA, dont le pH est égal à 7.

3) *Au cours du titrage.* — Le mélange en cours de titrage consiste en une solution d'acide HA, non encore neutralisé, et de sel BHA provenant de l'acide neutralisé. Puisqu'une solution de sel BHA quelle que soit sa concentration a le même pH que l'eau pure, le mélange peut finalement être assimilé à une solution d'acide HA dont la concentration diminue au fur et à mesure du titrage. Il est facile d'en calculer le pH en fonction du volume de solution de base ajoutée (ou, ce qui revient au même, en fonction du pourcentage d'acide neutralisé).

B) NEUTRALISATION D'UNE SOLUTION N. — Le tableau suivant est relatif à la neutralisation de 100 cm^3 de HCl N par NaOH N . Les valeurs de $[\text{H}^+]$ et du pH sont calculées, d'une part en supposant qu'il n'y a aucune variation de volume

au cours du titrage (c'est-à-dire en négligeant la dilution par l'addition de la solution titrante), d'autre part dans le cas réel, en tenant compte de la dilution qui intervient.

L'examen du tableau 5 montre que la variation de pH est :

- lente tout d'abord et ceci jusqu'à ce que 99% de l'acide ait été neutralisé : le pH passe de 0 à 2,3, soit $\text{pH} = 2,3$ pour 99 cm³ de NaOH N ajoutés ;
- plus rapide entre 99 et 99,9% d'acide neutralisé : le pH passe de 2,3 à 3,3 ;
- extrêmement rapide entre 99,9 et 100% d'acide neutralisé : le pH passe brusquement de 3,3 à 7, soit $\Delta\text{pH} = 3,7$ pour 0,1 cm³ (soit 2 gouttes) de NaOH ajouté ;
- extrêmement rapide également lorsqu'un très léger excès de NaOH N est ajouté : le pH continue à s'élever rapidement de 7 à 10,7, soit $\Delta\text{pH} = 3,7$ pour 0,1 cm³ de NaOH N (soit 2 gouttes en excès).

TABLEAU 5

Base ajoutée (en cm ³)	Acide restant (en pourcentage)	Acidité de la solution, exprimée en :			
		[H ⁺]	pH	[H ⁺]	pH
		Sans tenir compte de la dilution		En tenant compte de la dilution	
0	100	1	0	1	0
50	50	5.10^{-1}	0,3	$3,33.10^{-1}$	0,5
90	10	1.10^{-1}	1	$5,27.10^{-2}$	1,3
99	1	1.10^{-2}	2	$5,03.10^{-3}$	2,3
99,9	0,1	1.10^{-3}	3	$5,01.10^{-4}$	3,3
100	0	1.10^{-7}	7	1.10^{-7}	7
100,1	Excès { 0,1	1.10^{-11}	11	2.10^{-11}	10,7
101	de base { 1	1.10^{-12}	12	2.10^{-12}	11,7

Ce qui caractérise la neutralisation d'un acide fort par une base forte, c'est une brusque variation de pH au voisinage du point d'équivalence :

Pour $\pm 0,1$ cm³ de solution titrante autour de la valeur théorique 100 cm³, on a une variation de pH égale à 7,4 unités pH.

L'examen de la courbe de neutralisation tracée à l'aide des valeurs précédentes permet de faire les mêmes constatations. On remarque, de plus, que le point d'équivalence correspond à un point d'inflexion de la courbe. Cette courbe a la même allure que la courbe de dilution de HCl, ce qui était prévisible puisque la variation de pH est celle d'une solution d'acide HA dont la concentration diminue progressivement.

C) INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN ACIDE. — Le tableau 6 est relatif à la neutralisation de 100 cm³ d'HCl 0,1 N par NaOH 0,1 N. L'examen de ce tableau et celui de la courbe correspondante (Fig. 18) montrent les mêmes carac-

teristiques d'ensemble que dans le cas précédent. La courbe est analogue à la courbe précédente, avec un décalage d'une unité pH, mais dans un sens différent selon que l'on est avant ou après le point d'équivalence. Il en résulte que la variation de pH au voisinage du point d'équivalence, tout en étant toujours rapide, couvre une zone plus petite de pH : $\Delta\text{pH} = 5,4$.

TABLEAU 6

Base ajoutée (en cm ³)	Acide restant (en pourcentage)	Acidité de la solution, exprimée en :			
		[H ⁺]	pH	[H ⁺]	pH
		Sans tenir compte de la dilution		En tenant compte de la dilution	
0	100	1.10^{-1}	1	1.10^{-1}	1
50	50	5.10^{-2}	1,3	$3,33.10^{-2}$	1,5
90	10	1.10^{-2}	2	$5,27.10^{-3}$	2,3
99	1	1.10^{-3}	3	$5,03.10^{-4}$	3,3
99,9	0,1	1.10^{-4}	4	$5,01.10^{-5}$	4,3
100	0	1.10^{-7}	7	1.10^{-7}	7
100,1	Excès { 0,1	1.10^{-10}	10	2.10^{-10}	9,7
101	de base { 1	1.10^{-11}	11	2.10^{-11}	10,7

D) INFLUENCE DE LA NATURE DE L'ACIDE FORT. — Les courbes relatives à différents acides forts, à même concentration, sont identiques puisque la dissociation de ces acides est totale, quels qu'ils soient.

2) Neutralisation d'une base forte par un acide fort. — Les courbes sont symétriques des précédentes, par rapport à un axe horizontal d'ordonnée : $\text{pH} = 7$. Les mêmes observations peuvent être faites concernant les variations de pH au voisinage du point d'équivalence.

3) Neutralisation d'un acide faible H_a par une base forte B. — A) VARIATION DU pH (Fig. 18). — 1) *Au départ.* — Soit c la concentration initiale de la solution d'acide H_a . Le pH est donné par la formule générale :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}\text{pK}_a - \frac{1}{2}\log c$$

2) *Au point d'équivalence.* — Le mélange obtenu est une solution de sel BHa , se comportant comme une solution de base a^- et donc le pH est donné par la formule générale :

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}\text{pK}_a + \frac{1}{2}\log c$$

3) *Au cours du titrage.* — Le mélange en cours de titrage consiste en une solution d'acide H_a non neutralisé et de sel BHa provenant de l'acide neutralisé, c'est-à-dire une solution d'acide H_a (dont la concentration diminue)

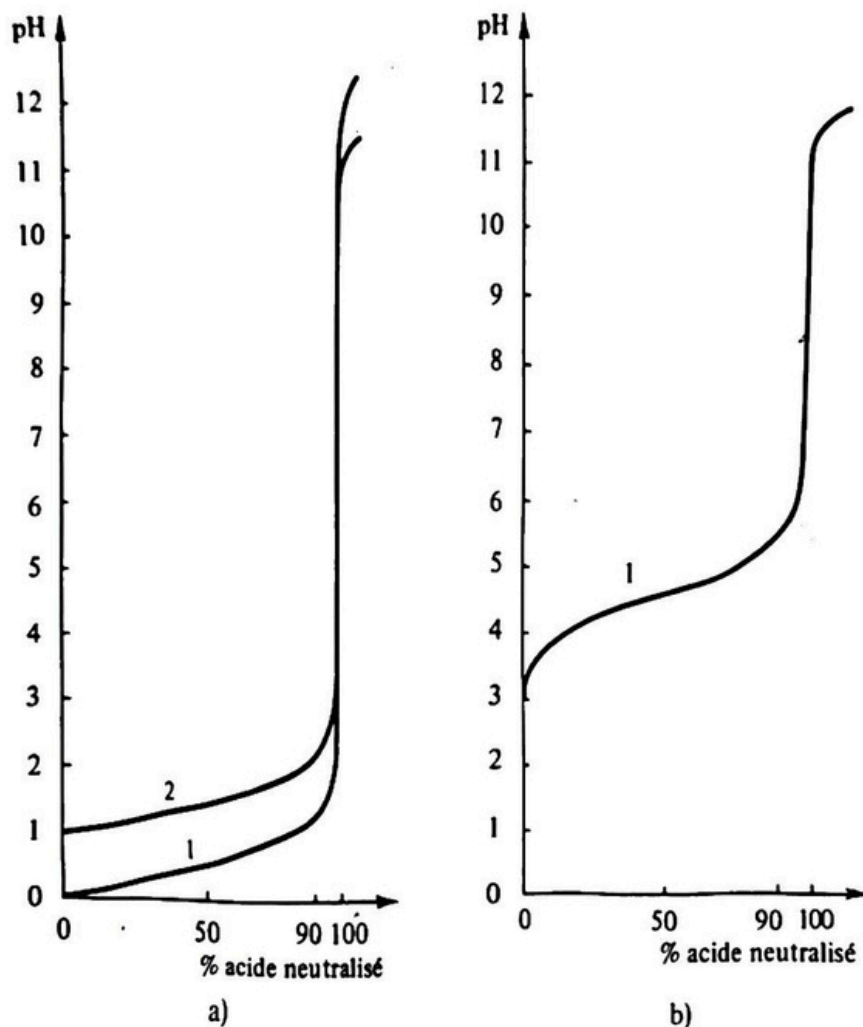


FIGURE 18. — Neutralisation : a) d'un acide fort par une base forte ; b) d'un acide faible par une base forte.

et de base conjuguée a^- (dont la concentration augmente). Les concentrations $|Ha|$ et $|a^-|$ sont liées par la relation :

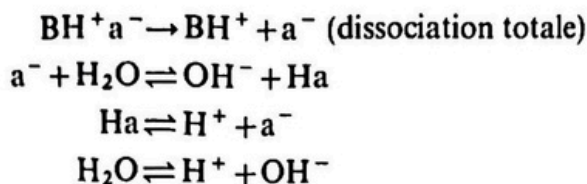
$$K_a = \frac{|H^+| |a^-|}{|Ha|}$$

et on peut appliquer la formule :

$$pH = pK_a + \log \frac{|a^-|}{|Ha|} \quad (1)$$

(forme générale : $pH = pK_a + \log \frac{|Base|}{|Acide|}$, où il s'agit de l'acide et de la base conjugués). Il faut donc connaître, à tout moment du titrage, les valeurs de $|Ha|$ et $|a^-|$.

Calcul de $|a^-|$. — On peut appliquer la règle d'électroneutralité, en tenant compte des équations :



On peut écrire :

$$|\text{BH}^+| + |\text{H}^+| = |\text{a}^-| + |\text{OH}^-|$$

Le sel $\text{BH}^+ \text{a}^-$ résultant de la neutralisation par la base B ajoutée et étant, par ailleurs, totalement dissocié, on a :

$$|\text{BH}^+| = |\text{B}|$$

($|\text{B}|$ représente la concentration de la base introduite dans le milieu).

Si, d'autre part, on néglige $|\text{H}^+|$ et $|\text{OH}^-|$ devant $|\text{BH}^+|$ et $|\text{a}^-|$, il vient :

$$|\text{a}^-| \simeq |\text{BH}^+| = |\text{B}|$$

Calcul de $|\text{Ha}|$. — Les molécules d'acide Ha initialement introduites dans la solution à la concentration c se retrouvent, à un moment quelconque du titrage, sous forme soit d'ions a^- , soit de molécules Ha. On a donc :

$$c = |\text{Ha}| + |\text{a}^-| \quad \text{soit : } |\text{Ha}| = |c| - |\text{a}^-|$$

En remplaçant $|\text{a}^-|$ par la valeur précédemment trouvée, il vient finalement :

$$|\text{Ha}| \simeq |c| - |\text{B}|$$

Calcul du pH. — L'équation (1) s'écrit, en fonction des valeurs de Ha et a^- :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{|\text{B}|}{c - |\text{B}|}$$

Une valeur particulière du pH mérite d'être signalée : c'est celle qui correspond au moment où $|\text{B}| = c/2$, c'est-à-dire au moment où la moitié de l'acide Ha a été neutralisé. En effet, on a :

$$\frac{|\text{B}|}{c - |\text{B}|} = 1 \quad \text{et} \quad \text{pH} = \text{pK}_a$$

Le pH correspondant à la demi neutralisation est égal au pK_a de l'acide. Ceci est valable quelle que soit la concentration, en notant toutefois qu'a été faite l'approximation de négliger $|\text{H}^+|$ et $|\text{OH}^-|$, admissible seulement entre pH 4 et pH 10.

B) NEUTRALISATION D'UNE SOLUTION 0,1 N. — Le tableau 7 est relatif à la neutralisation de 100 cm^3 de CH_3COOH 0,1 N par NaOH 0,1 N (pK_a de l'acide : 4,74).

TABLEAU 7

Base ajoutée (en cm^3)	Acide restant (en pourcentage)	pH du mélange
0	100	2,87
50	50	4,74
90	10	5,69
99	1	6,73
99,9	0,1	7,73
100	0	8,73
100,1	Excès { 0,1	9,7
101	de base { 1	10,7

Remarquons que les valeurs de pH correspondant à un excès de base sont les mêmes que dans le cas d'un acide fort. En effet, le mélange correspond à une solution de base forte B et de base faible a^- et, avec une approximation acceptable, il peut être assimilé à une solution de la seule base forte B.

L'examen de ce tableau, comparativement à celui relatif à la neutralisation de HCl 0,1 N par NaOH 0,1 N montre que la variation de pH est :

- plus rapide au début :
 - de 0 à 50% d'acide neutralisé : $\Delta\text{pH} = 1,9$ contre 0,5
 - de 0 à 99% d'acide neutralisé : $\Delta\text{pH} = 3,9$ contre 2,3
- identique ensuite :
 - de 99 à 99,9% d'acide neutralisé : $\Delta\text{pH} = 1$ contre 1
- plus faible au voisinage immédiat de la neutralisation :
 - de 99,9 à 100% d'acide neutralisé : $\Delta\text{pH} = 1,1$ contre 2,7
 - de 100 à 100,1% d'acide neutralisé : $\Delta\text{pH} = 1,1$ contre 2,7.

Lors de la neutralisation d'un acide faible par une base forte, on observe donc une variation de pH au voisinage du point d'équivalence moins importante que dans le cas de la neutralisation d'un acide fort par une base forte.

Pour $\pm 0,1\text{ cm}^3$ de solution titrante autour de la valeur théorique 100 cm^3 , on a une variation de pH de 2,2 (contre 5,4 pour un acide fort).

L'examen de la courbe de neutralisation tracée à l'aide des valeurs précédentes permet de faire les mêmes constatations. On remarque que le point d'équivalence est toujours un point d'inflexion de la courbe, mais qu'il correspond à une valeur du pH différente de 7. Il y a, par ailleurs, un deuxième point d'inflexion : c'est celui qui correspond à la demi-neutralisation, pour lequel on a : $\text{pH} = \text{pK}_a$.

Cette courbe est différente de la courbe de dilution de l'acide ; ce qui était prévisible puisque la variation du pH au cours de la neutralisation résulte de la diminution de $[\text{Ha}]$, mais aussi de l'augmentation de $[a^-]$.

C) INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN ACIDE. — Les formules précédentes montrent que le pH correspondant à la demi-neutralisation est indépendant de la concentration en acide. Par contre le pH de la solution initiale et celui du point d'équivalence dépendent de cette concentration.

Il en résulte que les courbes correspondant à diverses dilutions d'un même acide faible passent toutes par le point d'inflexion : $\text{pH} = \text{pK}_a$ (à demi-neutralisation). Elles s'écartent de la courbe précédente au départ et au voisinage immédiat du point d'équivalence.

D) INFLUENCE DE LA NATURE DE L'ACIDE FAIBLE. — Les valeurs du pH dépendent du pK_a de l'acide. Plus ce dernier est faible, c'est-à-dire plus le pK_a est grand, plus haute est située la courbe dans l'échelle de pH, plus le pH au point d'équivalence est élevé et plus la variation du pH au voisinage immédiat du point d'équivalence s'étend sur une petite zone.

4) Neutralisation d'une base faible par un acide fort. — Les courbes sont symétriques des précédentes et les mêmes observations peuvent être faites concernant la variation de pH au voisinage immédiat du point d'équivalence (le pH est, dans ce cas, inférieur à 7 : $\text{pH} = \frac{1}{2}\text{pK}_a - \frac{1}{2}\log c$).

5) Neutralisation d'un acide fort HA par une base faible b (Fig. 19). — En cours de neutralisation, le mélange est assimilable à une solution d'acide fort HA et d'acide faible bH^+ (provenant de la dissociation du sel bHA et se comporte, avec une approximation acceptable, comme une solution du seul acide fort HA.

Jusqu'au point d'équivalence, la courbe correspondante est donc très peu différente de celle relative à la neutralisation de l'acide fort par une base forte, mais, immédiatement après le point d'équivalence, la variation de pH est beaucoup moins brutale.

Il en résulte finalement que la variation du pH au voisinage immédiat du point d'équivalence s'étend sur une zone de pH plus restreinte que dans le cas de la neutralisation par une base forte.

6) Neutralisation d'un acide faible Ha par une base faible b (Fig. 20).

A) VARIATION DE PH. — 1) *Au départ.* — Soit c la concentration initiale de la solution d'acide Ha. Le pH est donné par la formule générale :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}\text{pK}_a - \frac{1}{2}\log c$$

2) *Au point d'équivalence.* — Le mélange obtenu est une solution de sel bHa dont le pH est donné par la formule générale :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}\text{pK}_a + \frac{1}{2}\text{pK}_{\text{bH}^+}$$

Cette valeur est indépendante de la concentration ; elle est d'autant plus proche de 7 que les forces de l'acide et de base sont du même ordre de grandeur.

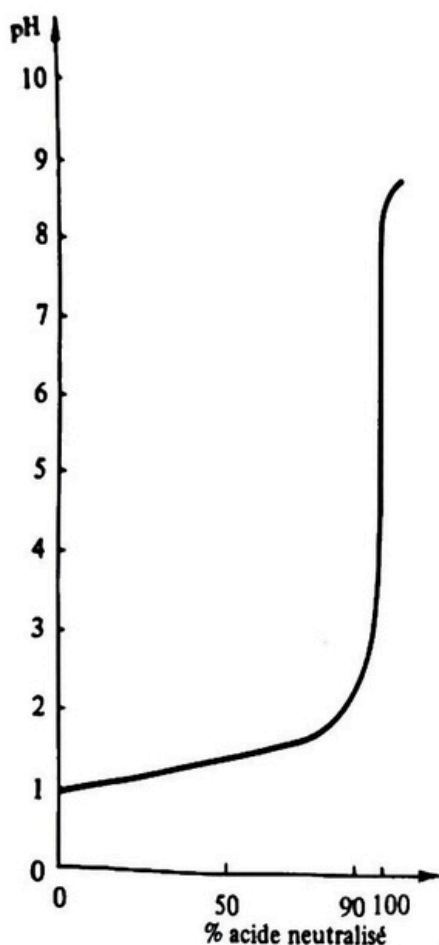


FIGURE 19. — Neutralisation d'un acide fort par une base faible.

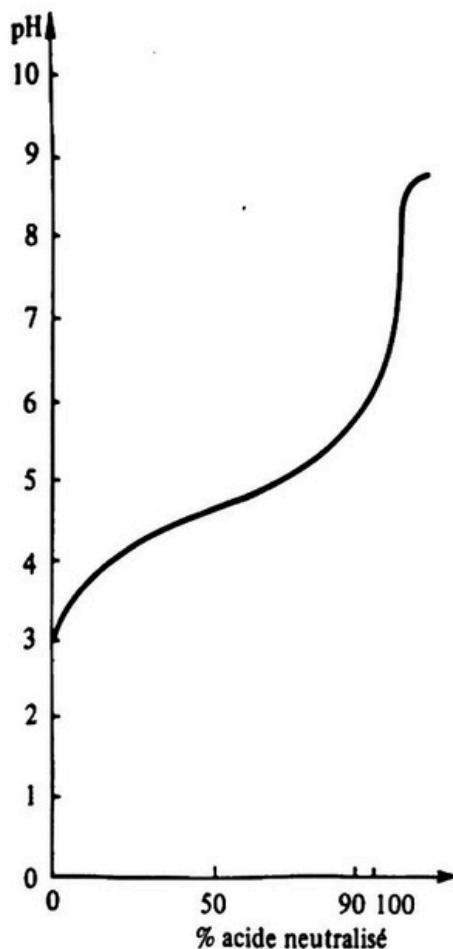


FIGURE 20. — Neutralisation d'un acide faible par une base faible.

3) *Au cours du titrage.* — La variation est peu différente de celle correspondant à la neutralisation de l'acide faible par une base forte.

B) CARACTÉRISTIQUES DE LA COURBE DE NEUTRALISATION. — Avant le point d'équivalence, la courbe de neutralisation est peu différente de celle correspondant à la neutralisation de l'acide faible par une base forte.

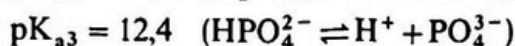
Après le point d'équivalence, elle est peu différente de celle correspondant à la neutralisation de la base faible par un acide fort.

Il en résulte que la variation de pH au voisinage immédiat du point d'équivalence est beaucoup moins brutale que dans le cas de la neutralisation par une base forte. Elle ne s'étend que sur une zone de pH très réduite et, si l'acide et la base sont assez faibles, le point d'équivalence n'est plus marqué que par une inflexion de la courbe, difficilement appréciable.

7) *Cas des polyacides.* — Le problème qui se pose est de savoir si les diverses acidités d'un polyacide sont décelables par neutralisation, c'est-à-dire si la courbe de neutralisation présente plusieurs points d'inflexion, correspondant à chaque point d'équivalence.

A) LES ACIDITÉS SONT FORTES. — Nous avons vu précédemment que la courbe de neutralisation d'un acide fort par une base forte est la même, quelle que soit la nature de l'acide. En conséquence, il est impossible de distinguer, au cours d'un titrage, plusieurs acidités différentes, mais toutes fortes, d'un même acide. Ainsi, dans l'eau, la courbe de neutralisation de $\text{H}_2\text{SO}_4\text{N}$ par NaOH N est la même que celle relative à HCl N et ne permet pas de doser séparément les deux acidités.

B) LES ACIDITÉS SONT DE FORCE DIFFÉRENTE. — Il est possible de discerner les différents points d'équivalence, à condition que les forces soient suffisamment différentes. C'est ainsi que les trois acidités de H_3PO_4 sont discernables les pK_a étant respectivement égaux à :



On peut calculer les valeurs du pH correspondant aux différents points caractéristiques de la courbe de neutralisation de H_3PO_4 0,1 M par NaOH 0,1 N (Fig. 21) ; en négligeant la dilution :

— au départ (on ne considère que la première acidité ; les autres plus faibles, sont négligeables) :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}\text{pK}_{a1} - \frac{1}{2}\log c = 1,05 - (-0,5) = 1,55$$

— à la demi-neutralisation de la première acidité :

$$\text{pH} = \text{pK}_{a1} = 2,1$$

pK_{a1} étant faible, la valeur de ces pH est très approximative.

— au premier point d'équivalence (on assimile le mélange à une solution de l'ampholyte H_2PO_4^- , en négligeant la 3ème acidité plus faible) :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}\text{pK}_{a1} + \frac{1}{2}\text{pK}_{a2} = 1,05 + 3,6 = 4,65$$

— à la demi-neutralisation de la deuxième acidité :

$$\text{pH} = \text{pK}_{a2} = 7,2$$

— au deuxième point d'équivalence (on assimile le mélange à une solution de l'ampholyte HPO_4^{2-}) :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}\text{pK}_{a2} + \frac{1}{2}\text{pK}_{a3} = 3,6 + 6,2 = 9,8$$

— à la demi-neutralisation de la troisième acidité :

$$\text{pH} = \text{pK}_{a3} = 12,4$$

— au troisième point d'équivalence (on assimile le mélange à une solution de la base PO_4^{3-}) :

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}\text{pK}_{a3} + \frac{1}{2}\log c = 7 + 6,2 - 0,5 = 12,7$$

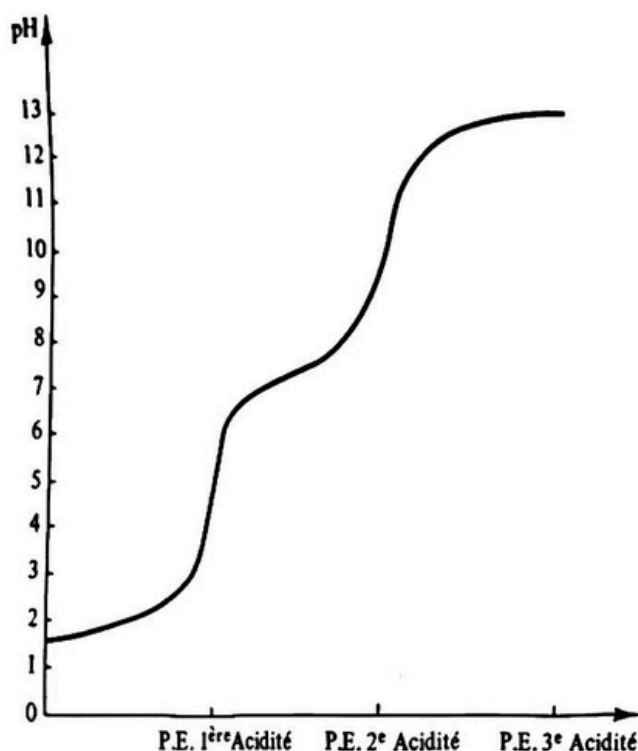


FIGURE 21

On voit par ces valeurs qu'il est possible de distinguer les deux premiers points d'équivalence et, donc, de doser séparément les deux premières acidités. Par contre, le 3ème point d'équivalence n'est pas appréciable sur la courbe : la 3ème acidité est trop faible pour être dosable.

C) LES ACIDITÉS SONT FAIBLES ET DE pK_a VOISINS. — C'est le cas par exemple de l'acide tartrique : $pK_1 = 2,5$; $pK_2 = 4,2$.

Les pH au cours de la neutralisation calculés comme en B) sont les suivants, pour une solution 0,1 M (en négligeant la dilution) :

	pH	ΔpH
Initialement -----	1,75	
1ère demi-neutralisation -----	2,5	0,75
1er point d'équivalence -----	3,35	0,85
2ème demi-neutralisation -----	4,2	0,85
2ème point d'équivalence -----	8,6	4,4

On constate que la variation de pH est faible et sensiblement constante jusqu'au niveau du 2ème point d'équivalence.

On n'observe donc, comme dans le cas de deux acidités fortes, qu'une seule inflexion nette de la courbe. Les deux acidités sont dosées simultanément sans qu'il soit possible de les séparer.

Pour discerner nettement les deux point d'équivalence, il est classique de considérer :

$$pK_{a2} - pK_{a1} \geq 4$$

Conséquences pratiques en analyse titrimétrique. — Si l'on résume les observations précédentes :

— ce qui est commun à toutes les courbes de neutralisation, c'est le fait que le point d'équivalence est un point d'inflexion de la courbe ;

— ce qui différencie les courbes, c'est, entre autres, leur allure au voisinage immédiat du point d'équivalence, c'est-à-dire la variation du pH :

Elle est très brusque et couvre une zone de pH assez grande si l'acide et la base sont forts.

Elle est moins brusque, mais couvre encore une zone de pH appréciable si l'un des antagonistes est faible, mais si l'autre est fort. Toutefois, l'intervalle de pH est d'autant plus petit que l'acide ou la base est plus faible.

Elle est beaucoup plus progressive et peu discernable si l'acide et la base sont tous deux faibles.

En conséquence, puisque le point d'équivalence est apprécié par une variation de pH, on peut conclure que :

— le dosage d'un acide fort par une base forte est possible avec une grande précision ;

— le dosage est encore réalisable avec une bonne précision quand un seul des antagonistes est faible ;

— le dosage d'un acide faible par une base faible est peu précis.

REMARQUE. — Pour apprécier plus facilement le point d'équivalence, il est possible de tracer la courbe dérivée $\frac{dpH}{dV} = f(V)$. Chaque point d'inflexion correspond alors à un maximum de cette courbe dérivée.

Choix du réactif titrant. — Comme on est toujours maître de la nature du réactif titrant, on le choisit parmi les protolytes se comportant comme forts dans le solvant considéré.

Choix de la concentration du réactif titrant. — On a vu que la variation de pH diminue de deux unités par dilution au dixième des solutions antagonistes. Il est aisé d'en conclure que, chaque fois que cela est possible, il est préférable d'opérer en solution relativement concentrée : N ou N/10 et que l'emploi de solutions trop diluées enlève toute précision au dosage.

Choix du solvant. — Si cela est possible, on préfère le solvant dans lequel la substance à doser :

— est la plus soluble (pour éviter les inconvénients dus à la dilution) par exemple, un acide gras longue chaîne est dosé avec une meilleure précision dans l'alcool éthylique que dans l'eau où il est très peu soluble ;

— révèle le mieux son acidité (ou sa basicité) ; par exemple un alcaloïde est dosé avec beaucoup plus de facilité dans l'acide acétique que dans l'eau.

Intérêt des courbes de neutralisation. — 1) **Appréciation de la force des acides ou des bases.** — La forme de la courbe d'une part et sa position d'autre part renseignent sur la force. C'est ainsi qu'un acide est d'autant plus faible que la courbe est plus haute, la base est d'autant plus faible que la courbe est plus basse.

2) **Détermination des pK_a .** — Il est possible de connaître le pK_a en mesurant le pH à la demi-neutralisation. Mais une méthode plus précise peut être employée. Elle est fondée sur la mesure de plusieurs pH au cours de la neutralisation.

En effet, on a vu que le pK_a est donné en fonction du pH mesuré après addition à une solution d'acide de concentration c d'une certaine concentration de base titrante $|B|$ par l'équation :

$$pK_a = pH - \log \frac{|B|}{c - |B|}$$

On calcule le pK_a en mesurant le pH pour diverses valeurs de $|B|$. Par exemple :

$$|B| = \frac{c}{10}, \frac{2c}{10}, \frac{3c}{10} \dots$$

et l'on fait la moyenne des résultats obtenus qui permet d'avoir une meilleure précision.*

6. — SOLUTIONS TAMPONS

Définition. — Ce sont des solutions qui contiennent dans un solvant dissociant comme l'eau :

- soit un acide faible et un sel d'acide faible ;
- soit une base faible et un sel de base faible.

Dans le premier cas, le pH de la solution est en zone acide, dans le second en zone alcaline.

Si l'on ajoute à ces solutions un acide fort ou une base forte, on n'observe, au moins dans certaines limites, qu'une variation minime de pH, très inférieure à celle qui serait apparue lors de l'addition de la même quantité de protolyte fort dans le solvant pur. Cette quasi annulation de la variation du pH correspond à l'effet tampon.

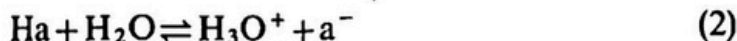
Mécanisme de l'effet tampon. — Pour faciliter le raisonnement, il est préférable de considérer une solution d'acide (ou de base) faible et de son sel de base (ou d'acide) fort, par exemple une solution aqueuse d'acide acétique Ha et d'acétate de sodium BHa .

* Une méthode spectrophotométrique de détermination des pK_a est exposée dans le troisième tome de cet ouvrage. (Voir t. III, p. 117.)

La dissolution du sel dans l'eau entraîne une dissociation totale :



Dans le cas de l'acide, la réaction est équilibrée :



avec la constante d'équilibre :

$$K_a = \frac{|\text{H}^+| |\text{a}^-|}{|\text{Ha}|}$$

Dans l'expression de cette constante, les ions a^- proviennent de l'acide mais aussi et surtout du sel. La concentration $|\text{a}^-|$ est donc augmentée par rapport au cas d'une solution aqueuse d'acide acétique.

Pour maintenir la valeur de K_a il y a donc recul d'ionisation de l'acide, et ceci d'une façon d'autant plus importante que l'acétate est introduit en quantité plus forte. Il s'en suit que le pH va dépendre des proportions relatives de l'acide et du sel comme le montre les exemples des tableaux 8, 9, 10 ; ceci permet de fixer le pH de façon précise dans le cas de réactions enzymatiques par exemple.

Mais le plus important à remarquer est que $|\text{a}^-|$ est très supérieur à $|\text{H}^+|$. Il y a dans la solution de grandes réserves de base a^- et d'acide Ha à l'état moléculaire.

Addition d'acide fort. — Tout apport d'acide fort, entraîne par solvolysé une augmentation des ions H_3O^+ mais la plupart de ces ions réagissent avec a^- , entraînant la formation de molécules d'acide acétique Ha . Il n'y a donc qu'une très faible variation de pH.

Addition de base forte. — De même, l'addition d'une base forte entraîne la fixation d'ions H_3O^+ par cette base.

La réaction (2) évolue donc vers la dissociation et la formation de a^- base faible et de BH^+ acide de force nulle. La base forte a été remplacée par une base faible, peu solvolysée, il en résulte ici encore une variation de pH peu importante.

Limites de l'effet tampon. — Il est aisé de concevoir que si l'on continue à ajouter à une solution tampon, soit un acide, soit une base forte, il arrivera un moment où la quasi totalité des ions a^- aura été neutralisée par l'acide (ou au contraire, des molécules Ha aura été neutralisée par la base). A partir de cet instant, l'addition d'une nouvelle quantité même faible de protolyte fort entraîne une brusque variation de pH : le tampon est débordé.

REMARQUE IMPORTANTE. — Pour qu'il y ait effet tampon, il est nécessaire qu'il y ait à la fois un acide faible et une base faible conjugués. On ne peut donc pas tamponner par un acide faible ou une base faible seul. Cependant, parfois, on recommande de tamponner une solution d'acide fort par une base faible, par exemple, aux travaux pratiques, une solution nitrique par l'acétate de sodium en excès.

En réalité, l'acide fort réagit tout d'abord totalement sur l'acétate pour former l'acide acétique et l'on a bien une solution d'acide faible, l'acide acétique, et de son sel, l'acétate.

Exemples de solutions tampons. – (Toutes les quantités de solutions sont indiquées en cm³).

L'eau employée doit avoir une conductivité très faible et avoir été débarrassée d'anhydride carbonique.

1) Tampon d'acide faible + sel de l'acide faible et d'une base forte.

TABLEAU 8. — Tampon acéto-acétique entre pH = 3,6 et pH = 5,6

a) Solution N d'acide acétique	18,5	17,6	16,4	14,7	12,6	10,2	8	5,9
b) Solution M d'acétate de sodium	1,5	2,4	3,6	5,3	7,4	9,8	12	14,1
c) Eau q.s	100	100	100	100	100	100	100	100
pH à 18 °C	3,6	3,8	4,0	4,2	4,4	4,6	4,8	5

a)	4,2	2,9	1,9
b)	15,8	17,1	18,1
c)	100	100	100
pH	5,2	5,4	5,6

2) Tampon base faible + sel d'acide fort et de base faible.

TABLEAU 9. — Tampon « Tris » ou THAM : Tris(hydroxyméthyl) aminométhane entre pH = 7,2 et pH = 9,0

a) Tris 0,2 M (24,20 g/l)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
b) HCl 0,2 N	22,1	20,7	19,2	16,3	13,4	11,0	8,3	6,1	4,1	2,5
c) Eau q.s.	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
pH à 23 °C	7,2	7,4	7,6	7,8	8,0	8,2	8,4	8,6	8,8	9,0

3) Tampon correspondant à un mélange d'un ou plusieurs acides faibles et d'une ou plusieurs bases faibles (l'un ou plusieurs de ces protolytes peuvent être des ampholytes).

TABLEAU 10. — Tampon acide citrique — phosphate disodique entre pH = 2,2 et pH = 8,0

a) Acide citrique 0,1 M	98	93,8	89,10	84,15	79,45	75,30	71,50	67,80	64,50
b) Phosphate disodique 0,1 M q.s.	100	100	100	100	100	100	100	100	100
pH à 21 °C	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0	3,2	3,4	3,6	3,8

TABLEAU 10 (suite). — *Tampon acide citrique — phosphate disodique.*

a)	61,45	58,60	55,90	53,25	50,70	48,50	46,40	44,25	42	39,55
b)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
pH à 21 °C	4,0	4,2	4,4	4,6	4,8	5,0	5,2	5,4	5,6	5,8

a)	36,85	33,90	30,75	27,25	22,75	18,15	13,05	9,15	6,35	4,30	2,75
b)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
pH à 21 °C	6,00	6,2	6,4	6,6	6,8	7,0	7,2	7,4	7,6	7,8	8,0

Dans ce dernier exemple, plusieurs couples acide-base conjugués sont en jeu :

— l'acide citrique et les différents ions citrates d'une part ;

— le couple phosphate diacide-phosphate monoacide d'autre part.

NB. — On trouvera d'autres formules de tampons usuels à la Pharmacopée Française.

Prévision de l'effet tampon grâce aux courbes de neutralisation. — L'effet tampon consiste en une limitation de la variation de pH lors de l'addition d'un acide fort ou d'une base forte.

Ceci doit donc apparaître sur la courbe de neutralisation d'un acide faible par une base forte (ou d'une base faible par un acide fort) puisque, en cours d'opération, le mélange est constitué par une solution de l'acide et de la base conjugués. L'addition de base correspond dans la neutralisation à l'addition de solution titrante et celle d'un acide peut être assimilée à une soustraction de base. La variation minime de pH doit se traduire par une très faible pente de la courbe.

On peut donc dire qu'un effet tampon se manifeste dans toute partie de la courbe de neutralisation correspondant à une faible pente.

Sur la Fig. 22, on voit qu'il en est ainsi vers la demi-neutralisation donc vers $\text{pH} = \text{pK}_a$.

Évaluation de l'effet tampon. — Capacité tampon. — Lorsque l'addition d'acide ou de base forte est trop importante, on a vu que le tampon est « débordé ». On peut donc définir la notion de capacité tampon qui rend compte de la possibilité de céder ou de capter des protons sans que s'en suive une variation importante de pH.

Sur une courbe de neutralisation, ceci apparaît comme les limites extrêmes entre lesquelles la courbe est aplatie (Fig. 22). On exprime ainsi la capacité tampon par l'intervalle de pH dans lequel s'exerce l'effet tampon.

En pratique, pour qu'il y ait effet tampon, on admet qu'il faut que la concentration en acide faible Ha ou bH^+ (ou en base faible a^- ou b) soit au moins 10% de la concentration de la base (ou de l'acide).

Le pH du tampon est donné par la formule générale reliant pH et pK_a :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{Base}]}{[\text{Acide}]}$$

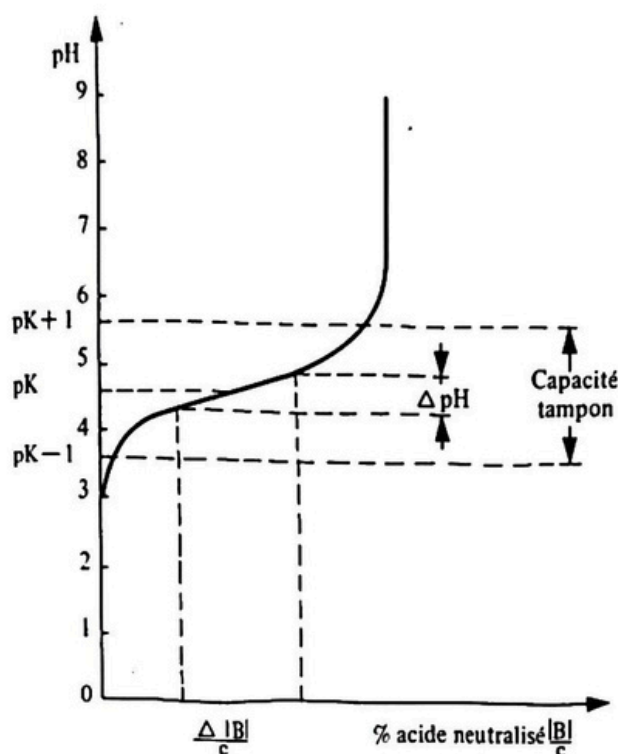


FIGURE 22

Si la concentration en base est dix fois supérieure à celle de l'acide :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + 1$$

Si la concentration en base est dix fois inférieure à celle de l'acide :

$$\text{pH} = \text{pK}_a - 1$$

La capacité tampon est donc exprimée par :

$$\text{pH} = \text{pK}_a \pm 1$$

Pouvoir tampon. — Il correspond à la variation de pH qui résulte de l'addition (ou de la capture) d'une quantité donnée d'ions H^+ .

Si cette quantité est ΔQ (exprimée en moles) le pouvoir tampon est $\Delta Q / \Delta \text{pH}$.

Dans le cas de la neutralisation d'un acide faible par une base forte (prise à titre d'exemple), cette quantité est introduite dans un certain volume de solution $V \text{ cm}^3$ et correspond à une certaine variation de la concentration de base $[\text{B}]$:

$$\Delta Q = \Delta [\text{B}] \times V$$

Le pouvoir tampon devient :

$$V \times \frac{\Delta [\text{B}]}{\Delta \text{pH}}$$

Si la variation de volume peut être négligée, le pouvoir tampon est proportionnel à $\Delta|B|/\Delta\text{pH}$.

Sur la courbe de neutralisation, l'abscisse correspond au pourcentage d'acide neutralisé c'est-à-dire à $|B|/c$; c étant la concentration initiale de l'acide faible. La variation est donc $\Delta|B|/c$.

La pente de la courbe est déterminée par la tangente au sens trigonométrique, c'est-à-dire :

$$\frac{c \times \Delta\text{pH}}{\Delta|B|}$$

Aux facteurs c et V près, c'est l'inverse du pouvoir tampon. Ainsi plus la pente est faible, meilleur est le pouvoir tampon.

Effet tampon à pH très bas (ou très élevé). — Dans le cas de la courbe de neutralisation d'une solution aqueuse normale d'acide fort (HCl) par une solution normale de base forte (NaOH ou KOH), la courbe est aplatie entre $\text{pH} = 0$ et $\text{pH} = 2$.

Il y a donc un effet tampon (bien qu'il n'y ait pas de point d'inflexion à la demi-neutralisation). Ce phénomène peut être expliqué en considérant que si l'acide est fort, la base est quasi nulle. C'est le cas du couple HCl/Cl^- et l'on peut établir des tampons dont un exemple est donné tableau 11.

TABLEAU 11. — *Tampon KCl-HCl selon Clark et Lubs entre pH = 1,0 et pH = 2,2*

Toutes les quantités des solutions sont exprimées en cm^3 .

a) Solution de KCl 0,2 N	25	25	25	25	25	25	25
b) HCl 0,2 N	48,5	32,25	20,75	13,15	8,40	5,30	3,35
c) Eau q.s.	100	100	100	100	100	100	100
pH à 20 °C	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	2,2

Mais, même dans le cas d'un acide idéalement fort, l'effet tampon existe car il met en oeuvre le couple du solvant lui-même : $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$. Le pH est donné par :

$$\text{pH} = \text{pK} + \log \frac{|\text{H}_2\text{O}|}{|\text{H}_3\text{O}^+|}$$

Dans ce cas, le réservoir de base est quasi inépuisable puisqu'il s'agit du solvant lui-même. Il n'y a donc pas de limite à l'effet tampon. La très faible variation de pH par addition d'une grande quantité d'acide fort correspond à la solvolysé quasi totale c'est-à-dire à la limitation de l'échelle d'acidité par le solvant protoactif qui a été vue précédemment.

7. — PROTOMETRIE

Définition. — Elle regroupe toutes les réactions mettant en jeu le proton H^+ . Autrefois, on faisait la distinction entre :

— l'acidimétrie qui consiste à doser un acide à l'aide d'une solution alcaline titrée ;

— l'alcalimétrie qui réalise l'opération inverse.

En fait, nous avons vu que la théorie de Brönsted fait disparaître la dualité entre acide et base, d'où la disparition concomitante de la distinction entre acidimétrie et alcalimétrie, au profit du terme protométrie.

L'équivalent en protométrie correspond à l'ion gramme de H^+ qui peut être cédé par un acide ou à la quantité de base qui peut capter un ion gramme de H^+ .

Solutions titrées

Solutions acides. — 1) Milieu aqueux. — SOLUTION D'ACIDE SULFURIQUE N (ou 0,1 N). — Comme nous l'avons vu, l'acide sulfurique est un diacide fort. L'équivalent correspondra donc à

$$E = \frac{M}{2} = 49,04$$

La solution ne peut être obtenue directement par pesée d'une quantité théorique d'acide sulfurique. En effet, il n'est pas possible de considérer comme étalon cet acide trop avide d'eau pour ne pas en contenir toujours en quantité non négligeable. L'acide sulfurique concentré est environ 36 N.

La solution est préparée par dilution de l'acide dans l'eau à raison de 28 cm³ dans un litre d'eau distillée, en refroidissant. Après agitation, la solution est titrée à l'aide d'un étalon; elle peut être :

— soit conservée telle quelle en tenant compte de son titre lors de son utilisation ;

— soit diluée dans des conditions déterminées par calcul, de façon à obtenir une solution exactement N ou de la normalité désirée.

La solution ainsi obtenue est stable et de bonne conservation à l'abri des vapeurs alcalines.

SOLUTION D'ACIDE CHLORHYDRIQUE N (OU 0,1 N). — L'acide chlorhydrique est un monoacide fort. L'équivalent est donc $E = M = 36,45$.

La solution est préparée de façon analogue à celle de l'acide sulfurique. En effet, l'acide chlorhydrique n'est pas non plus un étalon car c'est un gaz soluble dans l'eau mais dont les solutions peuvent voir leur titre baisser du fait de sa volatilité.

Comme dans le cas de la solution d'acide sulfurique, la conservation de la solution normale est bonne à condition qu'elle se fasse à l'abri des vapeurs alcalines.

SOLUTION D'ACIDE OXALIQUE N :

$$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array} \quad E = \frac{M}{2} = \frac{126,06}{2} = 63,03$$

L'acide oxalique, contrairement aux deux précédents est un étalon. La solution peut être préparée par pesée exacte et dilution.

2) Milieu non aqueux. — SOLUTION D'ACIDE PERCHLORIQUE 0,1 N DANS L'ACIDE ACÉTIQUE ANHYDRE. — L'acide perchlorique est un monoacide très fort même en milieu acétique anhydre. L'équivalent est $E = M = 100,45$.

L'acide perchlorique anhydre étant très instable et explosible, il se présente sous la forme commerciale d'une solution aqueuse à 70% environ. Ce n'est donc pas un étalon. Pour préparer la solution, il faut donc :

— diluer dans 900 cm³ environ d'acide acétique cristallisable pour analyse, 14,5 g d'acide perchlorique à 70% (8,5 ml) ;

— éliminer l'eau provenant de cette solution par addition de 29 g à 30 g d'anhydride acétique. Celui-ci réagit avec l'eau pour donner deux molécules d'acide acétique ;

— après refroidissement, ajuster à 1000 cm³ avec l'acide acétique anhydre et agiter. Puis transvaser dans un flacon bouchant émeri et laisser la décomposition de l'eau s'achever pendant 48 heures. La solution est étalonnée par rapport à une solution d'un sel étalon dans l'acide acétique anhydre. Elle se conserve bien à l'abri de l'humidité.

REMARQUE IMPORTANTE. — L'anhydride acétique ne doit pas se trouver en excès important, car dans le cas contraire, il risquerait de donner des réactions d'amidification, avec les amines primaires et secondaires qui entraîneraient des erreurs non négligeables.

Solutions alcalines. — 1) **Milieu aqueux.** — Lors de la préparation des solutions acides, nous avons signalé qu'il fallait les préserver des vapeurs alcalines (ammoniac ou eau dans le cas de la solution acétique d'acide perchlorique). Dans le cas des solutions alcalines, un risque d'altération bien plus important encore va apparaître : c'est la contamination par l'anhydride carbonique, normalement présent dans l'air et qui peut entraîner la carbonatation :

— soit par sa fixation sur les substances alcalines utilisées dans la préparation. Celles-ci peuvent être déjà carbonatées : il faudra par conséquent en éliminer les carbonates ;

— soit par le gaz carbonique soluble dans l'eau ; celui-ci s'élimine facilement par simple ébullition ;

— soit au cours de la conservation ; pour éviter ce dernier risque il est nécessaire de munir le bouchon du récipient d'une garde contenant de la chaux sodée qui fixe l'anhydride carbonique.

SOLUTION D'HYDROXYDE DE SODIUM N. — La soude est une base monovalente, l'équivalent pour NaOH est $E = M = 40,01$.

La préparation de solutions exemptes de carbonate met à profit l'insolubilité du carbonate neutre de sodium dans une solution très concentrée de soude. La préparation s'effectue en plusieurs temps.

— Préparation d'une solution concentrée de soude par dissolution de 44 g d'hydroxyde de sodium dans 50 cm^3 d'eau distillée. Après agitation, la solution laisse précipiter le carbonate disodique.

La solution limpide surnageant est décantée et complétée à 1000 cm^3 à l'aide d'eau distillée bouillie.

Après agitation, la solution est titrée à l'aide d'un étalon acide. Comme dans le cas des solutions acides, la solution peut être :

— soit conservée telle quelle pour une utilisation ultérieure en notant le titre exact ;

— soit diluée pour obtenir une solution exactement N.

REMARQUES. — 1) Il est possible d'utiliser la lessive de soude mais elle est moins concentrée et donc ne permet pas aussi facilement et complètement l'élimination des carbonates.

2) Etant donné la difficulté de conservation des solutions alcalines, il est souvent intéressant de préparer une solution concentrée qui n'est diluée qu'au moment de l'emploi. En effet, cette solution concentrée se décarbonate d'elle-même, par précipitation de carbonate disodique.

3) Compte tenu de toutes ces difficultés la soude n'est pas un étalon.

TABEAU 12. — Concentration de quelques réactifs usuels

	Densité	g/l	Normalité	Molarité
<i>Acides</i>				
Acétique	1,05	1042	17,3 N	
Chlorhydrique 23° B	1,19	451	12,3 N	
Nitrique 40° B	1,38	863	13,7 N	
Perchlorique 55° B	1,61	1060	10,6 N	
Phosphorique 60° B	1,71	1460		15 M
Sulfurique 66° B	1,84	1781	36 N	18 M
<i>Bases</i>				
Ammoniaque 26° B	0,900	255	15 N	
Potasse lessive 36° B	1,38	561	10 N	
Soude lessive 36° B	1,33	402	10 N	

SOLUTION SATURÉE D'HYDROXYDE DE BARYUM. $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. — La baryte est une base forte bivalente, l'équivalent est

$$E = \frac{M}{2} = \frac{315,3}{2} = 157,65$$

Cette base étant relativement peu soluble dans l'eau, il n'est pas possible de préparer une solution normale.

Le titre maximum obtenu à la saturation est voisin de 0,3 N. On prépare une solution saturée dans l'eau distillée bouillie. (Il n'est donc pas possible de considérer la baryte comme un étalon.) Après repos, le carbonate de baryum, BaCO_3 formé, insoluble, se dépose. Il suffit de filtrer la solution avant usage et de la titrer à l'aide d'une solution acide de titre connu.

L'intérêt de cette solution est sa décarbonatation automatique, ce qui rend son usage très important dans le cas du dosage des acides faibles, où il peut y avoir compétition entre l'anhydride carbonique et l'acide à doser ; l'appréciation du virage (qui a lieu en zone alcaline) pourrait s'en trouver compromise.

2) Milieux non aqueux. — Les solutions alcalines sont généralement préparées en milieu alcoolique ou même alcool-benzénique.

SOLUTION DE POTASSE MÉTHANOLIQUE. — La solution de potasse peut se faire aussi bien dans l'éthanol que dans le méthanol, mais ce dernier alcool est préférable car l'éthanol contient souvent des aldéhydes qui en présence d'une base forte se résinifient en colorant la solution en jaune puis en brun. Cet inconvénient ne se retrouve pas avec le méthanol. Le titre de ces solutions n'est pas stable, il est nécessaire de le déterminer avant l'emploi.

Intérêt : le carbonate dipotassique est insoluble dans le milieu, d'où décarbonatation automatique.

SOLUTION 0,1 N DE MÉTHYLATE DE SODIUM (CH_3ONa) EN MILIEU ALCOOL BENZÉNIQUE. — Cette solution est utilisée pour le dosage d'acides faibles en milieu non aqueux strict. La préparation est basée sur les principes suivants :

1) Déshydratation préalable du méthanol par ébullition à reflux en présence de magnésium et distillation ou contact pendant 2 à 3 jours avec un « tamis moléculaire ».

2) Addition d'une quantité voulue de sodium métal (2,5 g dans 150 cm³ de méthanol) puis après la fin de la réaction.

3) Dilution avec du benzène anhydre (qsp 1000 cm³).

La solution ainsi préparée est titrée au moment de l'emploi en général par de l'acide benzoïque en solution dans la pyridine ou la butylamine.

SOLUTION D'HYDROXYDE DE TÉTRABUTYLAMMONIUM. — $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{OH}^-$ est une base très forte soluble en milieu fortement benzénique : méthanol 5%, benzène 95%. Ces deux solutions très alcalines fixent très avidement l'anhydride carbonique de l'air, ce qui rend leur conservation difficile.

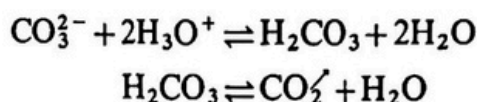
Étalonnage des solutions titrées

Contrôle des solutions acides : étalons alcalins. — Ce sont essentiellement des sels d'acides faibles et de bases fortes. Il est possible d'en préparer des solutions titrées par simple pesée exacte.

1) CARBONATE NEUTRE DE SODIUM ANHYDRE Na_2CO_3

$$E = \frac{M}{2} = \frac{106,00}{2} = 53,00$$

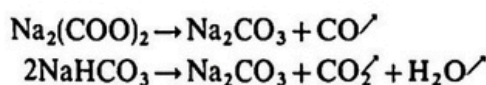
La solution de ce sel est en fait une solution de la base CO_3^{2-} , Na^+ n'ayant aucun caractère acide (Na^+ , H_2O étant l'acide conjugué de NaOH base forte). En présence d'un acide :



Puisqu'il y a apparition d'anhydride carbonique, il faudra choisir un indicateur qui ne soit pas sensible à cet acide faible, c'est-à-dire qui vire en milieu acide : tel l'hélianthine. La phénolphthaléine ne peut être utilisée que si l'on élimine l'anhydride carbonique par ébullition.

REMARQUE. — Le carbonate disodique peut être obtenu par dessiccation à l'étuve d'un échantillon commercial, mais aussi et le plus souvent par calcination de sels très purs comme :

- l'oxalate disodique anhydre $\text{Na}_2(\text{COO})_2$;
- le carbonate acide de sodium NaHCO_3 :



2) CARBONATE ACIDE DE POTASSIUM KHCO_3

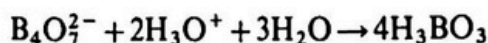
$$E = M = 100,11$$

Il cristallise anhydre et sa pureté est très bonne. En solution il donne CO_3H^- base monovalente.

3) BORATE DE SODIUM DÉCAHYDRATÉ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

$$E = \frac{M}{2} = \frac{381,24}{2} = 190,62$$

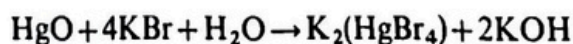
En solution, il donne la base $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ relativement forte (puisque conjuguée à H_3BO_3 acide très faible) qui avec les ions H_3O^+ donne



Du fait de la formation de l'acide faible (acide borique), le point d'équivalence se trouve en milieu acide : il faut utiliser un indicateur du type de l'hélianthine. L'avantage de ce sel est son poids moléculaire élevé.

4) AUTRES COMPOSÉS UTILISABLES COMME ÉTALONS :

L'oxyde mercurique en présence de bromure de potassium donne de l'hydroxyde de potassium :



— Le Trométamol ou Tham ou Tris : Tris (hydroxyméthyl) aminométhane



est un composé peu onéreux ; il peut être desséché sans décomposition à 100° C. C'est une base monovalente relativement forte $\text{pK}_a = 5,92$.

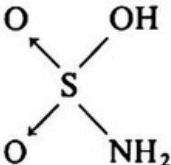
Le pH au point d'équivalence lors du dosage par un acide fort est voisin de 4,7.

Contrôle des solutions alcalines : étalons acides. — Il est possible d'utiliser comme étalon :

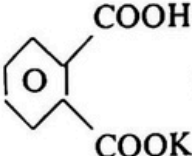
— des acides :

Acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ $E = M = 122,12$

Acide succinique $(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ $E = \frac{M}{2} = 59,05$

Acide sulfamique  $E = M = 97,09$

— des sels acides :

Phtalate acide de potassium  $E = M = 204,22$

Biiodate de potassium $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ $E = M = 389,85$

Ce sel peut être utilisé comme acide fort. Il est relativement soluble dans l'eau (1,33%). Sa solution est stable. Son poids moléculaire élevé permet une bonne précision de l'étalonnage.

Pour ces composés, il est préférable d'utiliser un indicateur virant en milieu alcalin.

REMARQUES. — Certaines méthodes d'étalonnage sont à rejeter. Ce sont celles qui dosent l'anion de l'acide et non pas le proton. Par exemple : le dosage de l'acide chlorhydrique par argentométrie ou celui de l'acide sulfurique sous forme de sulfate de baryum ne permettent pas de savoir s'il y a eu contamination ou non des solutions par des vapeurs alcalines.

Méthodes permettant l'appréciation du point d'équivalence

Deux possibilités se présentent, principalement :

- l'emploi d'indicateurs colorés ;
- l'indication potentiométrique.

Indicateurs colorés. – La variation du pH au point d'équivalence est rendue sensible par addition à la solution d'un indicateur coloré.

La définition en a été donnée par Kolthoff (1926) : « les indicateurs de pH sont des acides ou des bases faibles dont la forme ionique a une structure et par suite une couleur différente de celle de la forme non ionisée ». Leur intérêt réside donc dans le fait qu'ajoutés en faible quantité à l'espèce chimique à doser, leur coloration change assez brusquement entre deux valeurs de pH.

Les premiers utilisés furent des colorants végétaux tels les anthocyanes (vin), le tournesol extrait d'un lichen (*Rocella tinctoria*). Puis vinrent ensuite des colorants synthétiques, aujourd'hui très nombreux.

Mécanisme du virage. – La structure électronique d'un composé organique peut être modifiée par addition ou élimination d'un proton ou d'un hydroxyle : la couleur est d'autant plus intense dans une molécule que la mésomérie est plus intense. C'est ainsi qu'une phtaléine, n'ayant qu'une structure possible en milieu acide, est incolore en ce milieu, alors que du fait de la possibilité de plusieurs formes mésomères sous forme d'ion, il y a apparition de couleur (Fig. 23) en milieu alcalin.

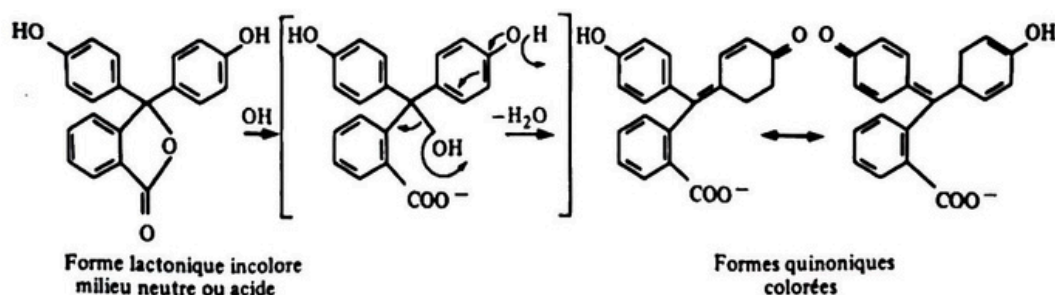


FIGURE 23

REMARQUE. – En milieu trop alcalin, il y a formation de phénates qui empêchent toute mésomérie, ceci entraîne l'existence d'une nouvelle forme incolore (Fig. 24).

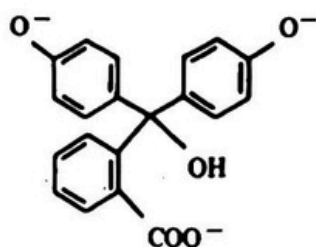


FIGURE 24

Par cet exemple, il est possible de constater que les indicateurs sont essentiellement des systèmes donneurs ou accepteurs de protons.

Nous trouverons les indicateurs de pH dans des séries pouvant donner des formes mésomères (cycles aromatiques). Les plus importantes sont :

- les *phtaléines* du phénol, du thymol, etc.
- les *sulfonephthaléines* : thymolsulfonephthaléine, phénolsulfonephthaléine, bromophénolsulfonephthaléine (Fig. 25) :

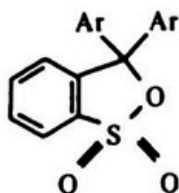


FIGURE 25

- les *azoïques* telle que l'hélianthine (Fig. 26) :

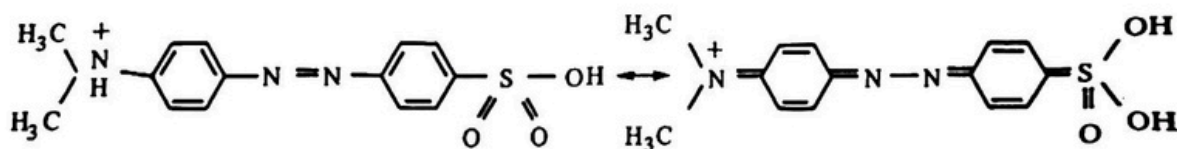


FIGURE 26

En milieu acide, la coloration est rouge car il y a deux formes mésomères possibles du fait de la protonation de l'azote aminé.

En milieu alcalin, la solution est jaune car il y a encore une série de doubles liaisons conjuguées mais plus de possibilité de délocalisation de ces doubles liaisons.

- les *dérivés de l'anthraquinone* (alizarine sulfonate de sodium) ;
- les *nitrophénols* (Fig. 27).

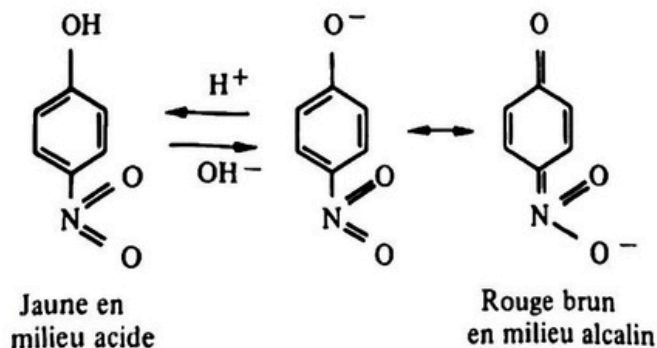


FIGURE 27

Pour être utilisable, le changement de couleur doit être réversible.

TABLEAU 13. — Dénomination de quelques indicateurs colorés

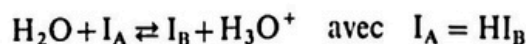
Dénomination commune	Dénomination scientifique	Coloration	pH de la zone
Bleu de thymol	Thymol-sulfone-phtaléine	rouge à jaune	1,2 à 2,8
Bleu de bromophénol	Tetrabromophénol-sulfone-phthaléine	jaune à bleu	3,0 à 4,6
Vert de bromocrésol	Tétrabromocrésol-sulfone-phthaléine	jaune à bleu	3,8 à 5,4
Rouge de méthyle	o-Carboxy-benzène-azodiméthylaniline	rouge à jaune	4,4 à 6,0
Pourpre de bromocrésol	Dibromo-o-crésol-sulfone-phthaléine	jaune à pourpre	5,2 à 6,8
Bleu de bromothymol	Dibromothymol-sulfone-phthaléine	jaune à bleu	6,0 à 7,6
Rouge de phénol	Phénol-sulfone-phthaléine	jaune à rouge	6,8 à 8,0
Rouge de crésol	o-Crésol-sulfone-phthaléine	jaune à rouge	7,0 à 8,8
Bleu de thymol	Thymol-sulfone-phthaléine	jaune à bleu	8,0 à 9,6
Crésolphtaléine	o-Crésol-phthaléine	incolore à rouge	8,2 à 9,8
Phénolphtaléine	Phtaléine du phénol	incolore à rouge	8,3 à 10

Zone de virage dans l'eau. — Aucun indicateur ne vire brusquement, à un pH donné, d'une couleur à une autre. Le changement s'effectue entre deux pH qui déterminent la zone de virage ou intervalle de virage. Ceci est normal si l'on considère la forme des courbes de neutralisation d'acide faible (ou base faible) par une base forte (ou un acide fort). Au cours de la neutralisation l'acide faible et son sel de base forte sont en présence.

Cette zone est :

- plus ou moins étendue et se situe dans diverses régions de l'échelle des pH,
- rarement au voisinage de 7, puisqu'il s'agit de bases ou d'acides faibles.

Si I_A est la forme acide, I_B la forme basique, nous avons :



D'où l'équilibre

$$K_A = \frac{|I_B| |H^+|}{|I_A|}$$

soit

$$pH = pK_A + \log \frac{|I_B|}{|I_A|} \quad \text{pour} \quad |I_B| = |I_A|, \quad pH = pK_A$$

Le pK fixe donc le point de l'échelle des pH où l'indicateur est partagé entre ses deux formes : sa couleur est alors la teinte sensible.

Quel que soit le pH, nous pouvons écrire :

$$\log \frac{[I_B]}{[I_A]} = \text{pH} - \text{pK}_A$$

Si $\text{pH} = \text{pK}_A + 1$,

$$\log \frac{[I_B]}{[I_A]} = 1 \quad \text{donc} \quad \frac{[I_B]}{[I_A]} = 10$$

La concentration en forme basique est dix fois supérieure à la concentration en forme acide. La teinte de la solution est pratiquement celle de la forme basique.

De même si $\text{pH} = \text{pK}_A - 1$,

$$\log \frac{[I_B]}{[I_A]} = -1 \quad \text{donc} \quad \frac{[I_B]}{[I_A]} = 0,1$$

La teinte de la solution est essentiellement celle de la forme acide. Ceci nous amène donc à conclure que les limites de la zone de virage sont environ :

$$\text{pH} = \text{pK} \pm 1$$

Choix de l'indicateur. — Il est conditionné par le pH au point d'équivalence de la réaction de neutralisation effectuée.

La zone de virage de l'indicateur pourra ne pas contenir le pH exact du point d'équivalence, mais elle devra au moins se situer à l'intérieur de la zone de variation brusque du pH.

C'est ainsi que la neutralisation de l'acide chlorhydrique normal par la soude normale donne une zone de variation brutale du pH de 3 à 11.

Il sera donc possible d'utiliser comme indicateur aussi bien :

- l'hélianthine qui vire entre 3,1 et 4,4 ;
- le tournesol qui vire au voisinage de la neutralité ;
- la phénolphthaléine qui vire entre 8,3 et 10.

Au contraire, s'il s'agit de la neutralisation d'une base faible par un acide fort ou d'une base forte par un acide faible, l'étendue de la zone de virage diminue. Pour un dosage donné, plus l'intervalle de pH est petit, plus le virage est net. Comme cela a été vu précédemment, il est en général de deux unités pH.

REMARQUE. — Dans le cas de la mesure colorimétrique du pH, au contraire, plus le virage s'étend sur une grande zone de pH, plus il est facile de réaliser une gamme. Ainsi, le bleu de bromothymol vire au jaune à pH 5,8, au jaune vert à pH 6,2, au vert à 7, au bleu à 8.

Indicateurs utilisables dans les zones de pH extrêmes. — Ces indicateurs permettent de situer quelques points pour des concentrations en acide ou en

base très importantes. Ceci intéresse notamment l'analyse qualitative. C'est ainsi que le violet de méthyle vire au jaune pour une solution d'acide fort 5 N ;

au vert pour une solution 2 N ;

au bleu vert pour une solution 0,3 N à 0,5 N ;

au bleu pour une solution de pH 1 ;

au violet pour une solution de pH 2.

Au contraire, en milieu très alcalin, la tropéoline vire du jaune à pH 12 au rouge brique en milieu sodique 5 N.

Indicateurs mixtes. — Ils sont constitués par des mélanges de plusieurs colorants.

L'adjonction d'un colorant auxiliaire qui souvent ne participe pas au virage, tel que le bleu de méthylène, permet de rendre plus sensible le virage grâce à un effet de contraste, en favorisant l'observation du changement de teinte.

EXEMPLES. — *Indicateur de Tashiri.* —

Solution A : Bleu de méthylène 1% dans l'éthanol 25 ml.

Rouge de méthyle 1% dans l'éthanol 100 ml.

Préparation de l'indicateur : Solution A 100 ml

Ethanol 100 ml

Eau 200 ml

Ajouter de la soude diluée jusqu'à disparition de la teinte rouge.

Le virage a lieu du rose au vert lorsque le pH passe de 5,45 à 5,50.

Cet indicateur convient pour doser l'ammoniaque.

Indicateur aux deux phtaléines.

Phénolphtaléine à 1% dans l'éthanol à 50° : 20 ml.

Naphtolphtaléine à 1% dans l'éthanol à 50° : 10 ml

La teinte passe du rose au gris violet, quand le pH varie de 9,6 à 9,7.

Cet indicateur convient pour doser la deuxième acidité de l'acide phosphorique.

Indicateurs en milieu non aqueux. — Dans l'acide acétique ou l'acide formique, solvants de pouvoir prototropique plus faible que l'eau, les bases très faibles dans l'eau deviennent plus fortes. Les colorants virant dans l'eau en milieu très acide, virent pour les pH correspondant au milieu de l'échelle de ces solvants et sont donc très utilisés : les plus connus sont le violet de méthyle, l' α -naphtol-benzéine, l'orangé IV, le paradiméthylaminoazobenzène (jaune de méthyle), le bleu oracet B.

Dans les solvants protophyliques, on utilise le bleu de thymol, le paranitro-phénylazo-4 résorcinol, l'orthonitraniline.

Les indicateurs colorés peuvent également être utilisés dans des solvants non protoactifs. En effet, il suffit qu'ils soient des acides (ou des bases) plus faibles que la substance à doser pour qu'ils ne réagissent qu'après celle-ci. Le mécanisme du virage est identique, qu'il y ait ou non solvolysé.

Rôle de la concentration en indicateur. — Deux cas se présentent, selon que l'indicateur a une seule forme colorée (phtaléine) ou deux formes colorées (hélianthine).

De la constante :

$$K_A = \frac{[I_B][H^+]}{[I_A]}$$

nous déduisons :

$$\frac{[I_B]}{[I_A]} = \frac{K_A}{[H^+]}$$

1) Cas des indicateurs monochromes. — Par exemple dans le cas de la phénolphtaléine, $[I_B]$ est rouge et $[I_A]$ incolore.

$$[I_B] = \frac{K_A}{[H^+]} \times [I_A]$$

A un pH donné, la couleur est donc d'autant plus visible que la concentration en indicateur incolore est plus importante. Il y a donc intérêt à mettre une quantité d'indicateur relativement grande, en évitant toutefois une consommation de réactif titrant par l'acide qu'est l'indicateur. On utilise environ dix gouttes d'une solution à 2 à 3% (environ 10 mg).

2) Cas des indicateurs polychromes. — Dans le cas de l'hélianthine, par exemple, $[I_A]$ est rouge, $[I_B]$ est jaune.

La proportion des deux couleurs est constante à un pH donné. Il n'y a donc aucun intérêt à mettre un excès d'indicateur qui ne modifie pas le rapport $[I_B]/[I_A]$.

En pratique, on introduit une goutte à 2‰ (environ 0,1 mg (100 fois moins que pour la phtaléine)).

Indication potentiométrique. — (Voir page 177.)

Dosage des acides

Acides forts dans l'eau. — Dans le cas des solutions concentrées, la plupart des indicateurs sont utilisables. Quand les solutions sont diluées (0,01 N), la variation de pH est plus faible, il en résulte une restriction dans le choix de l'indicateur.

Acides faibles dans l'eau. — (Acides de la série aliphatique de poids moléculaire peu élevé, acides alcools : lactique, tartrique, citrique.) — Le virage a lieu en zone alcaline. Les solutions titrantes devront être bien privées de carbonate (baryte).

Si la concentration est très faible, le virage s'étire, il est alors préférable de changer de solvant.

TABLEAU 14. — pK de quelques acides dans l'eau

		pK_1	pK_2	pK_3
ACIDES MINÉRAUX :				
Acide sulfurique	H_2SO_4		1,9	
Acide sulfureux	H_2SO_3	1,8	7,2	
Acide phosphorique	H_3PO_4	2,1	7,2	12,4
Acide arsénique	H_3AsO_4	2,2	7,0	11,5
Acide fluorhydrique	HF	3,2		
Acide nitreux	HNO_2	3,3		
Acide carbonique	H_2CO_3	6,4	10,3	
Acide sulfhydrique	H_2S	7,0	13,8	
Acide borique	H_3BO_3	9,1	12,7	13,8
Acide cyanhydrique	HCN	9,4		
ACIDES ORGANIQUES :				
Acide oxalique		1,2	4,3	
Acide tartrique		2,5	4,2	
Acide citrique		3,1	4,8	6,4
Acide formique		3,8		
Acide lactique		3,9		
Acide benzoïque		4,2		
Acide acétique		4,7		
Diéthyl-malonyl-urée (barbital)		7,4		
Phénol		9,9		

Acides très faibles dans l'eau. — (Acides gras lourds, acide borique.) — En solution aqueuse, le point d'équivalence se trouve à des pH très élevés pour lesquels les indicateurs utilisables ne donnent pas de virage satisfaisant. Il faut donc exalter l'acidité en utilisant :

A) *Un solvant plus protophilique* (butylamine, éthylène-diamine, diméthylformamide, pyridine, tétrahydrofuranne) avec une solution titrante de méthylate de sodium ou d'hydroxyde de tétrabutyl-ammonium. Dans ces conditions l'anhydride carbonique joue le rôle d'un acide fort, il faut donc opérer de préférence sous azote.

B) *Un solvant meilleur que l'eau* peut amener par effet solvant pur, l'obtention de solutions concentrées permettant un meilleur dosage.

C'est le cas pour les acides gras à longue chaîne, très peu solubles dans l'eau mais solubles dans l'alcool. Bien que l'alcool ait une constante diélectrique plus faible que l'eau, l'effet de dissolution l'emporte sur la diminution de la force par abaissement de la constante diélectrique.

C) *La formation de complexes* peut également être utilisée pour augmenter l'acidité, c'est le cas de l'acide borique ($pK = 9,2$) qui en présence de polyols (glycérol ou mieux mannitol) donne des complexes (Fig. 28 et 29).

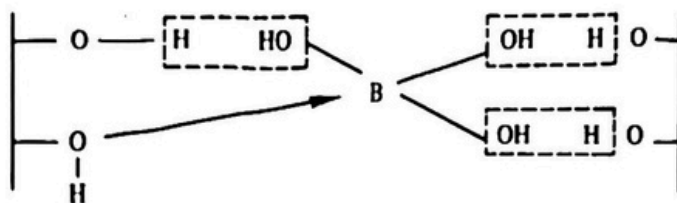


FIGURE 28

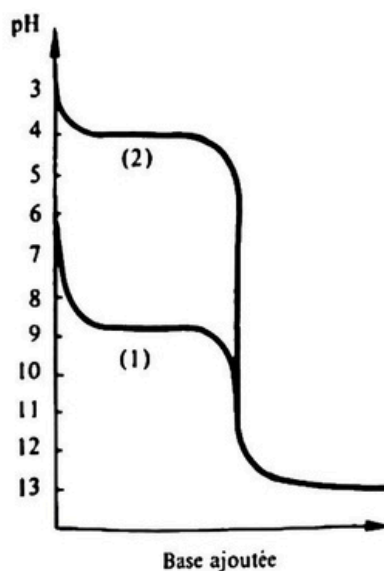


FIGURE 29. — Titrage de l'acide borique : (1) seul ; (2) en présence de mannitol.

Le complexe polyol-borique obtenu a un pK_a de 4 et est donc dosable sans difficulté par la soude.

Dosage des sels d'acide fort et de base faible. — L'acide bH^+ est dosable dans la mesure où il est assez fort.

L'ion ammonium NH_4^+ a à peu près, la même force que l'acide borique.

Si la base b est très faible (alcaloïdes), bH^+ devient plus fort et peut être dosé comme l'acide acétique par exemple.

Si la base b est plus forte, bH^+ devient très faible et il est souvent nécessaire de réaliser un dosage par retour, après libération de la base et extraction par un solvant (cas de certains alcaloïdes). (Voir ci-dessous Dosage des bases.)

Dosage des bases

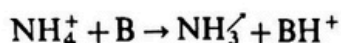
Bases fortes dans l'eau. — L'étude du dosage de ces composés est exactement parallèle à celle des acides forts. Les mêmes indicateurs peuvent être utilisés.

Bases faibles dans l'eau. — Ces bases doivent être titrées par un acide fort. Le pH au point d'équivalence est toujours inférieur à 7. Le choix de l'indicateur dépend du pK_a de l'acide conjugué de la base à titrer.

Un cas particulier important est celui de l'ammoniaque.

Ammoniaque. — 1) En solution pure et à des concentrations suffisantes, le dosage direct est possible. Le pH des solutions normales est 11,6. Le pH au point d'équivalence est de 4 à 5,5 selon les concentrations. Les indicateurs seront soit l'alizarine sulfonate de sodium, soit l'indicateur de Tashiri.

2) Le cas précédent est rare : la plupart du temps les solutions contiennent essentiellement non la base mais l'acide conjugué à l'ammoniaque. Or l'ammoniac NH_3 est volatil, donc on peut le déplacer de ses solutions ou de ses sels par un alcali fixe, soude, potasse ou magnésie. *Il est alors possible d'effectuer une distillation quantitative :*



L'ammoniac est titré dans le distillat :

- a) soit directement, au fur et à mesure de la distillation, par un acide titré ;
- b) soit par retour, en recueillant le distillat dans un excès d'acide titré dont on dose l'excès par la soude ;
- c) soit en recueillant le distillat dans une solution d'acide très faible (acide borique) qui n'intervient pas dans le dosage, puisque le pH de virage est en zone acide.

Au lieu d'une distillation, on peut opérer une diffusion. C'est la méthode de Schloesing.

REMARQUE. — Ce dosage de l'ammoniac peut être étendu non seulement comme nous l'avons vu aux sels ammoniacaux mais encore aux ions nitrate et nitrite qui peuvent être réduits en ammoniac.

Les amines primaires aliphatiques et même certains alcaloïdes non oxygénés (spartéine) entraînables par la vapeur d'eau sont justiciables des mêmes méthodes.

TABLEAU 15. — pK_a de quelques bases dans l'eau

	pK_1	pK_2
Guanidine		13,5
Dibutylamine		11,5
Triéthylamine		10,9
Méthylamine		10,7
Ethylène diamine	6,8	9,9
Pipérazine	5,7	9,8
Ethanolamine		9,5
Ephédrine		9,5
Ammoniac		9,25
Hydroxylamine		6,0
Pyridine		5,2
Hexaméthylènetétramine		5,1
Quinoléine		5,0
Aniline		4,6
Dichloroaniline		2,1
Acétoxime		1,8
Diphénylamine		0,8
Urée		0,4

Bases très faibles dans l'eau. — Le pH des solutions normales est inférieur à 10.

On y trouve de nombreux corps d'intérêt thérapeutique : amines pharmacologiquement actives : amphétamines, alcaloïdes et même amides.

1) **Dosage direct.** — Il n'est possible que si le pK_a est suffisamment élevé et si la base est soluble dans l'eau. Il faut utiliser une solution concentrée et un indicateur virant en milieu très acide (bleu de thymol 2,8–1,2) sinon il y a hydrolyse du sel formé et le virage s'étire.

2) **Dosage en retour.** — Il est applicable pour les alcaloïdes. Ces composés peuvent être extraits de la substance étudiée à l'aide d'un solvant organique après déplacement par une base fixe. La solution organique est ensuite extraite par une solution d'acide titré en excès connu et l'excès est dosé en employant un indicateur virant en milieu acide (sinon l'acide bH^+ formé réagirait à son tour).

3) **Dosage en milieu hydroalcoolique.** — Bien que le pouvoir diélectrique des alcools soit très inférieur à celui de l'eau, l'effet solvant peut jouer un rôle prépondérant à condition :

- que la base soit tout de même assez forte ;
- de diluer largement au point d'équivalence pour élever ϵ .

4) **Dosage dans un solvant plus protogénique.** — Comme nous l'avons signalé précédemment, le choix d'un solvant plus protogénique tel l'acide acétique conduit à une exaltation de la basicité qui peut être titrée facilement par l'acide perchlorique. Il est à noter que l'acide acétique est peu dissociant et que parfois il est utile d'employer l'acide formique ou un mélange des deux. La plupart des alcaloïdes sont ainsi dosés à la pharmacopée française.

REMARQUE. — On peut doser séparément les amines primaires, secondaires et tertiaires, en procédant comme suit :

- 1) dosage de l'ensemble ;
- 2) transformation des amines primaires en bases de Schiff très faibles et dosage des seules amines secondaires et tertiaires ;
- 3) acétylation des amines primaires et secondaires par l'anhydride acétique et dosage des seules amines tertiaires.

Dosage des sels d'acide faible et de base forte. — a^- est une base dosable (acétate de sodium, carbonate de sodium).

Dosage des carbonates dans un hydroxyde. — Avec une indication potentiographique, on observe trois vagues :

- 1) $B + H_3O^+ \rightarrow BH^+ + H_2O$, le point d'équivalence est à $pH = 11$;
- 2) $CO_3^{2-} + H_3O^+ \rightarrow HCO_3^- + H_2O$, le point d'équivalence est à $pH = 8,3$;
- 3) $HCO_3^- + H_3O^+ \rightarrow CO_2 + 2H_2O$, le point d'équivalence est à $pH = 3,5$.

Les deux dernières équations mettent en jeu la même quantité d'acide ; on peut donc différencier la base et le carbonate.

Dosage des sels d'acide fort et de base forte.

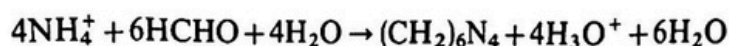
Dosage des sels d'acide faible et de base faible et des ampholytes

Les premiers n'ont aucun caractère acide ou basique. Les autres possèdent à la fois les polarités acide et basique. Il n'est pas possible de les doser directement par protométrie. Mais on peut mettre à profit l'un des effets suivants.

Effet de solvant. — Il est possible de diminuer la force de l'un des constituants ou d'augmenter celle de l'autre par effet prototropique. Ainsi, un acétate d'alcaloïde dans l'eau est pratiquement indosable.

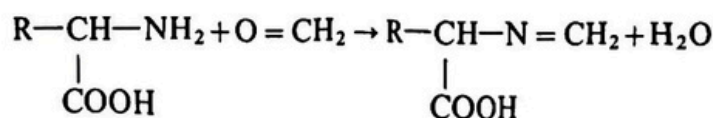
Dans l'acide acétique, bH^+ devient BH^+ acide de force nulle (puisque B devient forte). Il reste a^- base forte puisque Ha devient le solvant. Le raisonnement est identique avec un amino acide.

Effets chimiques. — 1) **Dosage des sels ammoniacaux.** — L'addition de formol à la solution entraîne la formation d'hexaméthylènetétramine pratiquement non basique dans l'eau :



L'acide faible NH_4^+ est transformé en acide fort H_3O^+ .

2) **Dosage des amino acides : Méthode de Sørensen.** — Comme pour les sels ammoniacaux, on peut avec le formol former une base de Schiff :



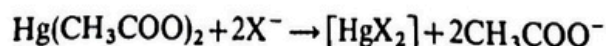
Cette base est extrêmement faible et ne gêne pas le dosage du carboxyle.

3) **Dosage des halogénures** (d'alcaloïdes ou d'ions alcalins) **en milieu acide acétique.** — En milieu aqueux, nous aurions : bH^+X^- ou BH^+X^- , X^- étant une base de force nulle, bH^+ acide réel, BH^+ acide nul.

En milieu acétique anhydre, bH^+ devient BH^+ (voir ci-dessus). X^- devient une base de force réelle puisque conjuguée à un acide faible dans ce milieu.

Le dosage de cette base faible est difficile et peu précis. Aussi élimine-t-on l'ion X^- sous forme d'un complexe mercurique.

L'acétate mercurique, lui-même complexe (c'est-à-dire ne libérant pas d'ion acétate, support de la basicité) réagit sur l'halogénure qui donne un complexe plus stable. (Voir p. 101) :



La base X^- faible est ainsi remplacée par la base forte CH_3COO^- .

Dosage des molécules organiques neutres

Certains groupements fonctionnels organiques peuvent être dosés par des méthodes protométriques après transformation.

Souvent on étudie non pas un corps pur mais un mélange, comme c'est le cas de nombreux produits naturels, par exemple des huiles dont on détermine des *indices* ; ceux-ci sont très généralement exprimés en milligrammes de protolyte qui réagissent avec un gramme de substance.

Dosage du groupement fonctionnel alcoolique. — La réaction utilisée est l'estérification, le plus souvent par un groupement acétyle $\text{CH}_3\text{CO}-$ ou par un groupement propionyle $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}-$.

Deux méthodes classiques sont inscrites à la Pharmacopée.

Indice d'acétyle ou indice d'acétylation pyridinée. — C'est le nombre qui exprime en milligrammes la quantité d'acide acétique nécessaire pour estérifier les produits hydroxylés contenus dans un gramme de substance. La réaction d'estérification se pratique à l'aide d'anhydride acétique en présence de pyridine :



Celle-ci étant une amine tertiaire, il n'y a évidemment aucune possibilité de réaction avec l'anhydride mais sa basicité permet de capter l'acide acétique formé et donc de rendre la réaction totale. Après la fin de la réaction, l'excès d'anhydride acétique est hydrolysé par addition d'eau. On obtient donc de l'acétate de pyridinium.

Dans la solution aqueuse ainsi obtenue, l'acidité (de l'ion pyridinium ou de l'acide acétique n'ayant pas réagi avec la pyridine) est dosée par une solution de base forte. L'indicateur à utiliser pour ce dosage d'acide faible est la phénolphthaléine.

Pour éviter des erreurs, un témoin à blanc est effectué parallèlement.

Cette méthode est très utilisée dans le cas de matières grasses à acides alcools (huile de ricin) et d'essences végétales.

LIMITES DE LA MÉTHODE. — 1) Il est nécessaire de vérifier que la substance à doser n'est pas initialement acide. Dans le cas contraire, il faut tenir compte de cette acidité.

2) Seuls les alcools primaires et secondaires sont estérifiables dans ces conditions et non les alcools tertiaires. En outre, les polyols sont difficiles à estérifier totalement, ce qui entraîne une erreur par défaut.

3) La réaction n'est pas totalement spécifique des alcools puisque la plupart des phénols et les amines primaires ou secondaires peuvent réagir avec l'anhydride acétique dans ces conditions.

Indice de propionyle dit « indice d'hydroxyle ». — La méthode met à profit la catalyse par l'acide paratoluènesulfonique de l'estérification par l'anhydride propionique. La réaction s'effectue en milieu acide acétique anhydre.

Le dosage est effectué par double retour :

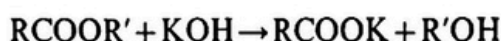
- addition d'une quantité connue d'anhydride (en excès) ;
- addition d'un excès connu d'aniline en solution benzénique : l'anhydride n'ayant pas réagi donne un amide ;
- détermination de l'aniline n'ayant pas été amidifiée par l'acide perchlorique en solution dans l'acide acétique.

Ici encore, un témoin à blanc est réalisé parallèlement.

REMARQUE. — 1) Curieusement, à la Pharmacopée, l'indice est exprimé en milligramme de potasse pour 1 g de substance. En effet, autrefois, la méthode consistait à préparer l'ester par acylation, puis à le saponifier par la potasse.

2) Cette méthode s'applique à la détermination des alcools primaires, secondaires et même parfois tertiaires.

Dosage du groupement ester. Indice de saponification Il consiste à faire une hydrolyse à chaud de l'ester par un excès de soude ou de potasse titrée :



Les esters étant le plus souvent peu hydrosolubles, on opère en milieu alcoolique. L'excès de potasse est dosé protométriquement ; on doit tenir compte de la présence éventuelle d'acides libres dans ce dosage.

Aussi la Pharmacopée différencie-t-elle :

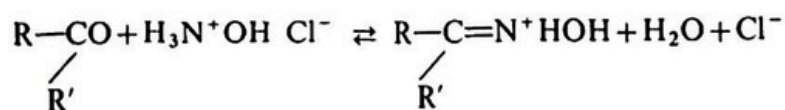
— un *indice de saponification* qui est le nombre de milligrammes de potasse nécessaires pour neutraliser les acides libres et saponifier les esters d'un gramme de substance ;

— un *indice d'ester* qui ne correspond qu'à la saponification.

L'indice de saponification correspond donc à l'indice d'ester augmenté de l'indice d'acidité (nombre de milligrammes de potasse nécessaire pour neutraliser l'acidité de un gramme de substance).

REMARQUE. — Cette réaction n'est pas spécifique des esters, les amides peuvent également être saponifiés, mais il y a alors libération d'amines qui peuvent être extraites et dosées.

Dosage des carbonyles. Indice d'hydroxylamine. — Le chlorhydrate d'hydroxylamine réagit avec les aldéhydes et cétones selon la réaction :



Les oximes sont des bases très faibles, pratiquement nulles, l'acide conjugué est donc assez fort ($\text{pK}_a = 1,8$ pour l'acétoxime). On peut donc le doser par protométrie en présence de l'excès d'hydroxylammonium $\text{H}_3\text{N}^+\text{OH}$ dont le

pK_a est de 6. Il suffit d'utiliser un indicateur virant en milieu acide comme le bleu de bromophénol.

La réaction étant réversible, on utilise, comme dans l'indice d'acétyle, la pyridine pour capter l'acidité formée sans perturber le dosage. L'indice est exprimé par le nombre de milligrammes de potasse nécessaires pour neutraliser l'acidité apparue par réaction d'un excès de chlorhydrate d'hydroxylamine sur un gramme de substance.

Limites de la réaction. — Selon les cas, elle a lieu à froid ou à chaud. De plus, elle est très sensible à l'encombrement stérique : pour qu'elle soit totale, il est nécessaire que les atomes de carbone en α du carbonyle soient peu ou pas substitués.

CHAPITRE III

REACTIONS DE COMPLEXATION

1. — COMPOSES DE COORDINATION

Certains sels peuvent s'unir avec des acides, des bases ou d'autres sels pour donner des composés d'addition par réaction en quantités stoechiométriques.

Certains composés ainsi formés ne sont stables qu'à l'état solide : c'est le cas des sels doubles comme l'alun : $K_2SO_4, Al_2(SO_4)_3, 24 H_2O$, ou des sels « suracides » comme le « bi-iodate de potassium » KIO_3, HIO_3 . D'autres au contraire maintiennent leur association en solution comme le sulfate de cuivre II tétrammine : $CuSO_4, 4NH_3, H_2O$ ou le ferrocyanure de potassium, association entre 4 molécules de cyanure de potassium et une de cyanure ferreux.

Lors de la dissolution dans l'eau, on ne retrouve pas des ions Cu^{2+} , Fe^{2+} et CN^- , mais des combinaisons, comme l'ion cupritétrammine $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ou l'ion ferrocyanure $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Ce sont des ions complexes qui existent de façon indépendante des constituants. Les composés d'addition de ce type sont appelés « composés de coordination ». Leur association est symbolisée par la mise entre crochets.

Leur existence est mise en évidence par le fait que les réactions habituelles des ions constitutifs, ou au moins certaines d'entre elles, n'apparaissent plus. Ainsi, la soude ne précipite pas l'hydroxyde de cuivre à partir d'une solution de sel de cupritétrammine et l'addition d'acide fort à une solution de ferrocyanure de sodium ne permet pas le dégagement d'acide cyanhydrique gazeux.

Rappels sur la structure des complexes. — Le complexe est organisé autour d'un ion métallique coordinateur auquel sont liés des ions négatifs ou des molécules par des liaisons, très généralement semipolaires dites liaisons de coordinance.

Les groupes coordonnés sont appelés ligands ou coordinats.

Le nombre de liaisons que peut contracter l'ion coordinateur est fixe. Il est appelé nombre de coordination ou indice de coordinance.

Le coordinat, en effet, donne un doublet électronique à l'ion métallique central. On obtient très facilement des composés de coordination avec les métaux de transition qui possèdent des orbitales « d » vides, capables de recevoir les doublets électroniques donnés par les ligands.

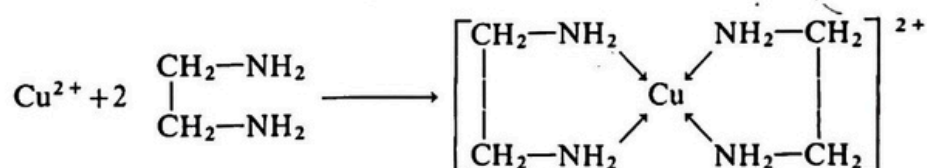
Dans de nombreux cas, les coordinats s'additionnent jusqu'à ce que le métal central possède ou partage le même nombre d'électrons que le gaz inerte le plus proche. Mais on connaît de nombreuses exceptions à cette règle et le nombre total d'électrons, appelé « nombre atomique effectif » peut ne pas atteindre ou dépasser de 1 à 2 unités le nombre atomique du gaz inerte correspondant.

Différents types de complexes. — Complexes simples. — Ce sont ceux dans lesquels chaque coordinaat n'est lié à l'ion central que par une seule liaison de coordinance.

Le complexe formé peut être un ion positif $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ou un ion négatif $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ mais il existe également des composés qui ont une composition analogue à un sel simple mais un comportement de complexes lorsqu'ils sont en solution. Ce sont des *autocomplexes* comme le chlorure mercurique HgCl_2 ou le cyanure $\text{Hg}(\text{CN})_2$.

Chélates ou complexes internes. — Dans ce cas, une molécule occupe non pas une mais plusieurs positions de coordination, c'est-à-dire que plusieurs atomes de la même molécule (ionisée ou non) sont liés à l'atome central.

Par exemple, l'éthylènediamine forme avec les ions mercuriques un composé selon la réaction :



Chaque molécule est liée au cuivre en deux points, le coordinaat est dit bidenté (en anglais : *bidentate*). On obtient ainsi des structures cycliques dans lesquelles l'ion métallique est comme pincé par la molécule, d'où le nom de chélate (du grec : *χηλη*, *pince*) pour le complexe, et de chélateur pour le coordinaat.

Le chélateur doit posséder plusieurs groupements donneurs d'électrons, qui sont acceptés par l'ion coordinaat. Les liaisons contractées entre le chélateur et l'ion peuvent être ioniques ou semipolaires.

De nombreux chélateurs sont utilisés en analyse (Fig. 30) : l'hydroxy-8 quino-
léine ou oxine, la diméthylglyoxime et surtout les complexons de Schwarzenbach constitués par des acides aminopolycarboxyliques dont le plus connu est l'acide éthylène diamine tétracétique ou EDTA.

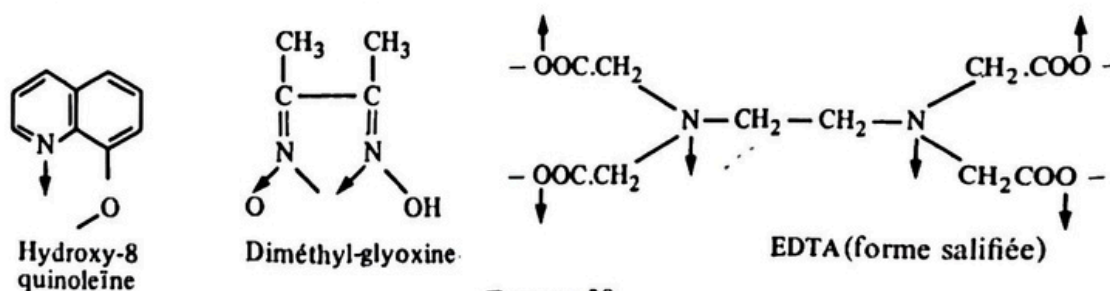


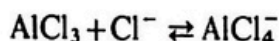
FIGURE 30

Il existe également de nombreux chélates naturels comme ceux que donnent les porphyrines avec des ions métalliques : Mg^{2+} : chlorophylle ; Fe^{2+} : hémoglobine.

Relations entre protolyse et complexation. Théorie de Lewis. — Cette théorie a été énoncée au début du chapitre précédent.

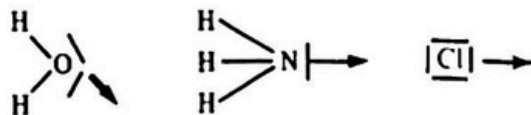
Un acide est un accepteur de doublet électronique, une base, un donneur de ce doublet. Le proton H^+ qui accepte le doublet de l'oxygène de l'eau pour donner H_3O^+ , ou de l'azote de l'ammoniac pour donner NH_4^+ est donc un acide.

Mais l'ion Cu^{2+} qui accepte le doublet de l'ammoniac, ou l'ion Fe^{2+} qui accepte celui de l'ion cyanure, sont également considérés comme des acides. De même, le chlorure d'aluminium ou celui d'antimoine, le fluorure de bore réagissent avec un ion chlorure selon l'exemple :



Ils acceptent donc un doublet électronique de l'ion chlorure et sont donc des « acides de Lewis ».

- Du côté des bases, on trouve, comme dans la théorie de Brönsted,
- des molécules possédant un doublet libre (eau, ammoniac),
 - des anions (chlorure) :



A l'aide de cette théorie, on peut appliquer aux complexes ce qui a été vu pour les réactions de protolyse.

2. — ETUDE ANALYTIQUE DES REACTIONS DE COMPLEXATION — STABILITE DES COMPLEXES

Aspect qualitatif. Complexes parfaits et imparfaits. — Expérimentalement, les ions constitutifs de certains complexes sont dissimulés à la plupart de leurs réactifs habituels, c'est le cas des ions ferricyanure $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ou ferrocyanure $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Dans d'autres cas, le caractère complexe est beaucoup moins marqué, c'est ainsi que l'ion mercuri-tétraiodure $[\text{HgI}_4]^{2-}$ se décompose par simple dilution de sa solution aqueuse et laisse précipiter l'iodure mercurique.

Les complexes du premier type, les plus stables, sont appelés *complexes parfaits*, les autres moins stables *complexes imparfaits*. En réalité, il n'existe pas de complexe véritablement parfait et l'on passe insensiblement des uns aux autres.

Il existe des facteurs favorisant la formation de complexes stables, ainsi des ions petits, très chargés avec des orbitales vides convenables donnent généralement des complexes stables. La stabilité croît d'autant plus que la règle du nombre atomique effectif est vérifiée et que le complexe formé a une structure symétrique. La stabilité croît également avec la charge de l'ion coordinateur.

Cas des chélates. — La stabilité dépend de la structure et en particulier :

— *du nombre de molécules de chélateur coordonnées* avec un ion métallique. Quand ce nombre diminue, la stabilité augmente, ainsi le complexe CuII — éthylènediamine est plus stable que le complexe cupritétramine ;

— *du nombre de cycles* dans lesquels l'ion coordinateur se trouve engagé : la stabilité croît avec ce nombre ;

— *du nombre d'atomes constituant le cycle* ; le maximum de stabilité correspond, comme en chimie organique classique, à des cycles hexagonaux ou pentagonaux ;

— *de la nature des atomes donneurs d'électrons* ; les chélateurs conduisant aux complexes les plus stables sont ceux dans lesquels les atomes donneurs sont à la fois l'oxygène et l'azote (plus accessoirement le soufre, le phosphore, l'arsenic, etc.).

L'exemple de l'EDTA montre que toutes ces conditions sont remplies par ce chélateur : réaction entre une seule molécule et un seul ion avec cinq cycles pentagonaux formés par des donneurs qui sont à la fois l'azote et l'oxygène.

Aspect quantitatif: constantes de dissociation et de stabilité. — Si les ions constituant un complexe peuvent être révélés par certains de leurs réactifs analytiques, c'est que ce complexe est toujours partiellement dissocié. Cette dissociation est d'autant plus faible que le complexe est plus stable c'est-à-dire qu'il est parfait. Elle s'exprime par l'équilibre général :



où l'on ne fait pas apparaître de charges puisque celles-ci peuvent être négatives ou nulles dans le cas du coordinaat X et que la charge du coordinateur M est positive mais variable selon les cas.

L'application de la loi d'action de masse permet de définir, si l'équilibre est lu dans le sens normal, une constante de dissociation :

$$K_c = \frac{[\text{M}] [\text{X}]^n}{[\text{MX}_n]} \quad (2)^*$$

et, dans le sens inverse, une constante de stabilité :

$$K_s = \frac{[\text{MX}_n]}{[\text{M}] [\text{X}]^n}$$

* Pour simplifier l'écriture, les crochets du complexe ne sont pas écrits lorsqu'il s'agit de concentrations.

Cette dernière notation présente l'avantage que K_s est d'autant plus grande que le complexe est plus stable.

Pour les mêmes raisons que dans les réactions de protolyse, on utilise fréquemment la notation pK (ou pK_c) :

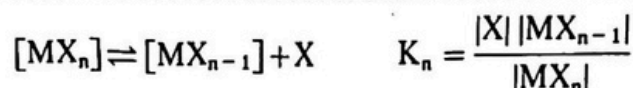
$$pK_c = \text{colog } K_c = \log K_s$$

Le pK varie donc dans le même sens que la stabilité.

Complexes successifs. — L'équilibre que traduit l'équation (1) est en fait une suite d'équilibres :



.....



On peut établir une relation entre les n constantes partielles et la constante totale en faisant le produit de $K_1, K_2 \dots K_n$.

Les concentrations de complexes intermédiaires sont alternativement au numérateur et au dénominateur et donc s'éliminent. On obtient ainsi :

$$K = K_1 \times K_2 \times \dots \times K_n \quad \text{soit} \quad pK = pK_1 + pK_2 + \dots + pK_n$$

TABLEAU 16. — Constantes de quelques complexes minéraux

Les pK_a correspondants ont été indiqués entre parenthèses.

1) AVEC L'ION F^-		
$(HF \rightleftharpoons F^- + H^+)$		$(pK_a = 3,2)$
$FeF^{2+} \rightleftharpoons F^- + Fe^{3+}$		$pK_1 = 5,2$
$FeF_2^+ \rightleftharpoons F^- + FeF^{2+}$		$pK_2 = 3,9$
$FeF_3 \rightleftharpoons F^- + FeF_2^+$		$pK_3 = 2,9$
2) AVEC L'ION CN^-		
$(HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-)$		$(pK_a = 9,3)$
$Ag(CN)_2^- \rightleftharpoons Ag^+ + 2CN^-$		$pK_1 + pK_2 = 20,7$
$Ni(CN)_4^{2-} \rightleftharpoons Ni^{2+} + 4CN^-$		$pK = 31$
$Fe(CN)_6^{4-} \rightleftharpoons Fe^{2+} + 6CN^-$		$pK = 24$
$Fe(CN)_6^{3-} \rightleftharpoons Fe^{3+} + 6CN^-$		$pK = 31$
3) AVEC NH_3		
$Ag(NH_3)^+ \rightleftharpoons Ag^+ + NH_3$		$pK = 3,3$
$Ag(NH_3)_2^+ \rightleftharpoons Ag(NH_3)^+ + NH_3$		$pK = 2,9$

TABLEAU 17. — pK_c de quelques chélates de l'E.D.T.A.

Mg^{2+}	8,69	Cu^{2+}	18,8
Ca^{2+}	10,7	Zn^{2+}	16,5
Sr^{2+}	8,63	Hg^{2+}	21,8
Ba^{2+}	7,76	Pb^{2+}	18,04
Co^{2+}	16,31	Al^{3+}	16,13
Ni^{2+}	18,62	Fe^{3+}	25,1

Notion de pM . — On peut établir une relation entre le pK et les concentrations en complexe, en ion métallique et en coordinat, à partir de l'équation (2). En passant au logarithme :

$$\text{colog}|M| = pK + \log \frac{|X|^n}{|MX_n|}$$

Cette relation est tout à fait analogue à la relation générale entre pH et pK_a . Par analogie avec le pH , le cologarithme de la concentration en ion métallique est appelé pM .

Selon les cas, on étudiera donc pCu , pFe , pHg , etc.

Symétriquement, on peut définir un pX du coordinat, analogue au pOH dans le cas des réactions de protolyse dans l'eau. Par exemple pCl , pCN etc. ...

$$pX = \frac{1}{n}pK + \frac{1}{n}\log \frac{|M|}{|MX_n|}$$

Ces notions sont très utiles lors de l'étude des courbes de dosage complexométriques.

Facteurs intervenant sur la stabilité des complexes. — Cette intervention s'explique par l'influence que ces différents facteurs peuvent avoir sur l'une ou l'autre des concentrations de l'équation donnant la constante de dissociation :

$$K = \frac{|M| |X|^n}{|MX_n|}$$

L'important du point de vue analytique est de considérer le rapport entre les concentrations en ion métallique libre et complexé.

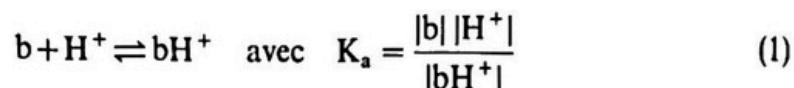
Ce rapport est analogue au coefficient d'ionisation α ; plus il est faible, meilleure est la stabilité.

1) **Influence d'un excès de réactif complexant.** — En considérant l'équation donnant la constante, on voit qu'un excès de coordinat X entraîne une diminution de la concentration de métal non complexé et une augmentation du métal complexé. Il en résulte une augmentation de la stabilité.

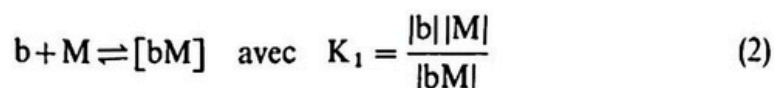
2) **Influence du pH .** — Elle ne peut s'exercer que si les coordinats sont des bases

faibles F^- , CN^- , NH_3 (donc conjuguées d'acide faible). Si ce sont des bases conjuguées à des acides forts (Cl^- , Br^- , SCN^-), donc de force nulle, le pH n'aura aucune influence. En effet, dans le premier cas, le coordinat est une base de force réelle, il y a donc compétition entre l'ion métallique et le proton (c'est à dire entre deux acides selon Lewis).

Cette compétition peut être explicitée en considérant les deux constantes d'équilibre. Soit b le coordinat :



Lorsque plusieurs ions complexants sont fixés par le coordinateur, on peut considérer plusieurs constantes successives. Il suffit de considérer la première d'entre elles. Le raisonnement s'applique évidemment à chacun des stades ultérieurs :



A partir de l'équation (2), on peut déterminer $|M|$

$$|M| = \frac{K_1 |bM|}{|b|} \quad (2 \text{ bis})$$

Pour connaître $|M|$, il faut calculer $|bM|$ et $|b|$ en fonction de paramètres connus.

Détermination de $|b|$. — Soit c la concentration initiale d'une solution de M à laquelle on ajoute une concentration identique de b . Après équilibre, M se trouve sous deux formes possibles, libre ou complexée, donc :

$$c = |M| + |bM| \quad (3)$$

De même, le coordinat b se trouve sous trois formes : solvolysée bH^+ , associée dans le complexe bM et enfin libre b , donc :

$$c = |b| + |bH^+| + |bM| \quad (4)$$

En égalant les expressions (3) et (4) et en simplifiant, on obtient :

$$|M| = |b| + |bH^+|$$

$|bH^+|$ peut être obtenu à partir de (1) :

$$|bH^+| = \frac{|b| |H^+|}{K_a}$$

Donc :

$$|b| \left(1 + \frac{|H^+|}{K_a} \right) = |M| \quad \text{et} \quad |b| = \frac{|M|}{1 + \frac{|H^+|}{K_a}}$$

Détermination de $|bM|$. — Elle suppose une approximation : on considère le complexe comme suffisamment stable pour que la concentration du métal sous forme de complexe soit beaucoup plus grande que celle du métal libre. Dans ces conditions, l'équation (3) devient :

$$c \simeq |bM|$$

Détermination de $|M|$. — En reportant dans l'équation (2 bis) les valeurs obtenues pour $|b|$ et $|bM|$, on obtient :

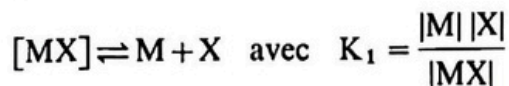
$$|M| = \frac{K_1 c}{|M|} \left(1 + \frac{|H^+|}{K_a} \right) \quad \text{soit} \quad |M| = \sqrt{K_1 c \left(1 + \frac{|H^+|}{K_a} \right)}$$

Détermination du rapport $\frac{|M|}{c}$:

$$\begin{aligned} \frac{|M|}{c} &= \sqrt{K_1 c \left(1 + \frac{|H^+|}{K_a} \right)} \times \frac{1}{c} \\ &= \sqrt{\frac{K_1}{c} \left(1 + \frac{|H^+|}{K_a} \right)} \end{aligned} \quad (5)$$

Le rapport sera d'autant plus petit, donc la stabilité meilleure, que la concentration en $|H^+|$ diminue donc que le pH s'élève. Toute addition d'acide fort entraîne donc un affaiblissement de la complexation.

3) Influence de la dilution. — En raisonnant sur la constante partielle K_1 relative au premier équilibre :



La constante devient
$$K_1 = \frac{|M|^2}{|MX|}$$

Si l'on suppose le complexe suffisamment stable, on peut pratiquement confondre $|MX|$ et c , concentration totale, d'où :

$$K_1 = \frac{|M|^2}{c}$$

En divisant les deux termes de cette équation par C , on obtient :

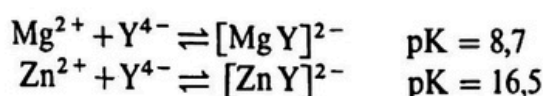
$$\frac{|M|^2}{c^2} = \frac{K_1}{c} \quad \text{soit} \quad \frac{|M|}{c} = \sqrt{\frac{K_1}{c}} \quad (6)$$

Cette formule est analogue à celle obtenue en (5) dans le cas particulier d'un coordinat basique. Sur l'une et l'autre, on constate que la concentration c est au dénominateur et que donc plus elle diminue, plus le rapport $|M|/c$ augmente, donc moins le complexe est stable.

Déplacement mutuel des complexes. — Dans le domaine des réactions acides-bases, on a vu qu'un acide fort déplace un acide faible de ses sels. De même, si l'on ajoute dans une solution d'un complexe formé entre un ion métallique (acide de Lewis) et un coordinat (base de Lewis), un autre ion métallique capable de donner avec le coordinat un complexe de pK plus grand, ce deuxième ion chasse le premier de son complexe. Symétriquement, l'addition à cette même solution initiale, d'une autre base coordinante susceptible de former un complexe plus stable avec l'ion métallique inclus dans le complexe, entraîne le déplacement du premier coordinat.

A titre d'exemple, on peut considérer le cas des chélates de l'EDTA avec le magnésium et le zinc. Pour faciliter l'écriture, l'ion EDTA est symbolisé par Y^{4-} .

Les équilibres sont les suivants :



Soit une solution de complexe du magnésium $Na_2 [Mg Y]$ à la concentration molaire c . La constante K_{Mg} doit être respectée.

$$K_{Mg} = \frac{|Mg^{2+}| |Y^{4-}|}{|[Mg Y]^{2-}|} = 10^{-8,7} \quad (7)$$

On a donc une certaine concentration d'ions Y^{4-} libres et susceptibles de réagir avec d'autres ions métalliques :

$$|Y^{4-}| = \frac{K_{Mg} \times |[Mg Y]^{2-}|}{|Mg^{2+}|}$$

Si l'on ajoute une quantité d'un sel de zinc ($Zn SO_4$ par exemple) telle que la concentration en Zn^{2+} soit elle aussi égale à c , des ions Y^{4-} et Zn^{2+} se trouvent en présence ; la constante K_{Zn} doit donc être également respectée :

$$K_{Zn} = \frac{|Zn^{2+}| |Y^{4-}|}{|[Zn Y]^{2-}|} = 10^{-16,5} \quad (8)$$

Il y a donc en présence des ions Y^{4-} , Mg^{2+} , Zn^{2+} et les complexes formés entre ces ions : $[Mg Y]^{2-}$ et $[Zn Y]^{2-}$. Un équilibre s'établit qui tient compte des deux constantes. Il est possible d'écrire en toute circonstance et, notamment à l'équilibre, que la constante de dissociation relative au complexe du magnésium est plus grande que celle relative au complexe du zinc :

$$\begin{aligned} &K_{Mg} > K_{Zn} \\ \text{soit } &\frac{|Mg^{2+}| |Y^{4-}|}{|[Mg Y]^{2-}|} > \frac{|Zn^{2+}| |Y^{4-}|}{|[Zn Y]^{2-}|} \end{aligned} \quad (9)$$

Dans cette inégalité, $|Y^{4-}|$ est évidemment la même dans les deux membres

et peut donc être éliminée. De plus, la concentration initiale c du complexe de magnésium introduit en solution correspond après équilibre à :

$$c = |\text{MgY}^{2-}| + |\text{Mg}^{2+}|$$

Il en est de même pour les ions Zn^{2+} qui sont pour partie entrés dans un complexe avec Y^{4-} :

$$c = |\text{ZnY}^{2-}| + |\text{Zn}^{2+}|$$

On peut en déduire les concentrations en complexes :

$$|\text{MgY}^{2-}| = c - |\text{Mg}^{2+}|$$

$$|\text{ZnY}^{2-}| = c - |\text{Zn}^{2+}|$$

L'inéquation (3) devient :

$$\frac{|\text{Mg}^{2+}|}{c - |\text{Mg}^{2+}|} > \frac{|\text{Zn}^{2+}|}{c - |\text{Zn}^{2+}|}$$

En faisant le produit croisé, on obtient :

$$|\text{Mg}^{2+}|c - |\text{Mg}^{2+}||\text{Zn}^{2+}| > |\text{Zn}^{2+}|c - |\text{Mg}^{2+}||\text{Zn}^{2+}|$$

Après simplification, on arrive à la comparaison des deux concentrations en ions libres :

$$|\text{Mg}^{2+}| > |\text{Zn}^{2+}|$$

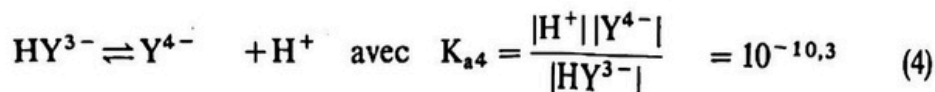
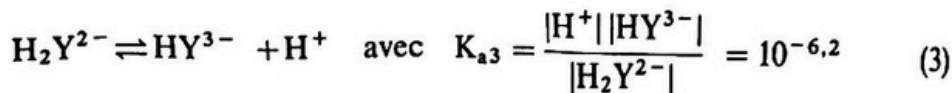
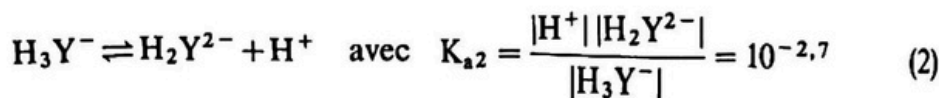
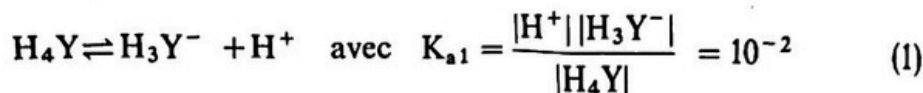
La concentration en ions magnésium libres étant supérieure à celle en ions zinc, il est aisé d'en conclure que ces derniers ont déplacé les premiers de leur complexe, et ceci d'autant plus que les constantes de dissociation avaient des valeurs plus différentes.

Constante conditionnelle de stabilité. — Tout ce qui précède montre que la simple détermination de la constante de dissociation (ou de stabilité) ne permet pas de rendre compte totalement de la complexation, puisque le pH ou la présence d'ions métalliques ou d'agents complexants divers entraînent des modifications parfois importantes de la stabilité. Il est donc nécessaire d'envisager les *conditions* dans lesquelles on se trouve. Le coordinat, s'il est une base faible, peut exister sous forme libre, mais également d'acide conjugué et l'ion coordinateur peut être sollicité par plusieurs agents complexants.

Afin de raisonner dans un cas concret, l'étude sera faite dans le cas du chélate de l'EDTA et d'un ion bivalent M^{2+} , mais on peut l'étendre à tous les types de complexes.

Etat du chélateur dans la solution. — Dans l'expression de la constante de dissociation, seule intervient la concentration en ions Y^{4-} ; or, l'acide éthylène diamino-tétracétique possède 4 groupements carboxyliques et quelle que soit la forme où l'on introduit le chélateur dans la solution : acide ou base (anion), les

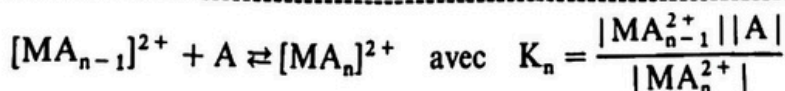
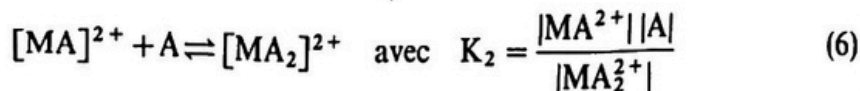
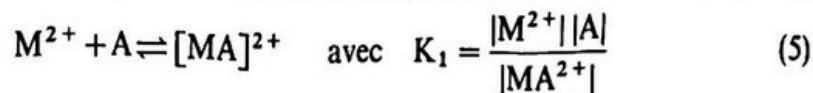
équilibres suivants, correspondant aux dissociations successives de l'acide, doivent être respectés :



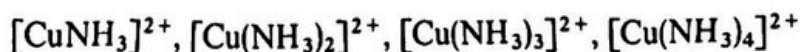
Il en résulte que dans une solution, le chélateur existe non seulement sous forme de complexe $[\text{MY}]^{2-}$ et d'ions Y^{4-} mais encore d'ampholytes HY^{3-} , H_2Y^{2-} , H_3Y^- et d'acide H_4Y .

Etat du métal dans la solution. — D'autres coordinats que le chélateur EDTA peuvent exister dans la solution et tous interviennent pour complexer les ions métalliques. Pratiquement, on « masque » certains ions perturbateurs sous forme de « complexes secondaires » à l'aide de divers réactifs. De ce fait, différents équilibres doivent être respectés.

Avec un coordiat A (ammoniac, fluorure, cyanure, citrate, tartrate, etc...), on a :



Par exemple, l'ion Cu^{2+} peut exister sous forme de divers complexes ammines :



En résumé, dans la solution le métal existe non seulement sous forme d'ion libre M^{2+} et de chélate $[\text{MY}]^{2-}$ mais aussi de divers autres complexes : $[\text{MA}]^{2+}$, $[\text{MA}_2]^{2+}$, etc. . . .

Expression de la constante conditionnelle. — Pour tenir compte de toutes ces formes, on définit une constante conditionnelle K' , de stabilité :

$$K' = \frac{|\text{MY}^{2-}|}{|\text{M}'| |\text{Y}'|}$$

où $|\text{M}'|$ est la somme des concentrations du métal sous toutes les formes à

l'exception du complexe $[MY]^{2-}$. Donc

$$[M'] = [M^{2+}] + [MA^{2+}] + [MA_2^{2+}] + \dots$$

et $[Y']$ est la somme des concentrations du chélateur sous toutes les formes à l'exception du complexe $[MY]^{2-}$. Donc

$$[Y'] = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y].*$$

$[M']$ et $[Y']$ dépendent des facteurs agissant sur les différents équilibres envisagés précédemment ; K'_s n'est donc une constante qu'à la condition que ces facteurs ne soient pas modifiés en cours d'expérience.

Relation entre la constante vraie K_s et la constante conditionnelle K'_s . — En faisant le rapport K'_s/K_s , on obtient :

$$\frac{K'_s}{K_s} = \frac{[MY^{2-}]}{[M'] [Y']} \times \frac{[M^{2+}] [Y^{4-}]}{[MY^{2-}]}$$

soit

$$K'_s = \frac{K_s}{\beta_H \times \beta_M}$$

où

$$\beta_H = \frac{[Y']}{[Y^{4-}]} \quad \text{et} \quad \beta_M = \frac{[M']}{[M^{2+}]}$$

L'indice H indique que ce coefficient dépend du pH puisque le chélateur est une base faible. L'indice M exprime que le coefficient dépend de l'état de l'ion métallique et des différents complexes dans lesquels il entre.

En notation logarithmique, on peut définir un pK' , logarithme de K'_s , de même que pK est le logarithme de K_s .

pK' varie donc dans le même sens que K'_s c'est-à-dire qu'il est d'autant plus grand que le complexe est plus stable. On a, en notation logarithmique :

$$pK' = pK - \log \beta_H - \log \beta_M$$

Expression du coefficient β_H . Rôle du pH. — Ce rôle peut être déterminé très facilement d'une manière quantitative en calculant le coefficient β_H . Pour ce faire, il suffit de déterminer les différentes concentrations dont la somme donne $[Y']$ en fonction des équations de (1) à (4) et de calculer le rapport entre ces concentrations et $[Y^{4-}]$.

$$\beta_H = \frac{[Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y]}{[Y^{4-}]}$$

De l'équation (4), on tire :

$$[HY^{3-}] = \frac{[H^+]}{K_{a4}} \times [Y^{4-}]$$

* Pour simplifier le raisonnement, le cas où plusieurs ions métalliques coexistent en solution n'est pas envisagé. En effet, il faudrait alors inclure dans $[Y']$ non seulement les différentes formes acides mais encore les concentrations dans les différents complexes $[M_1Y]$, $[M_2Y]$, etc. ... autres que $[MY]$.

A partir de l'équation (3) et du résultat précédent :

$$|H_2Y^{2-}| = |HY^{3-}| \times \frac{|H^+|}{K_{a3}} = \frac{|H^+|^2}{K_{a3}K_{a4}} \times |Y^{4-}|$$

A partir de l'équation (2) :

$$|H_3Y^-| = |H_2Y^{2-}| \times \frac{|H^+|}{K_{a2}} = \frac{|H^+|^3}{K_{a2}K_{a3}K_{a4}} \times |Y^{4-}|$$

A partir de l'équation (1) :

$$|H_4Y| = |H_3Y^-| \times \frac{|H^+|}{K_{a1}} = \frac{|H^+|^4}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}} \times |Y^{4-}|$$

Le coefficient β_H s'écrit donc :

$$\beta_H = 1 + \frac{|H^+|}{K_{a4}} + \frac{|H^+|^2}{K_{a3}K_{a4}} + \frac{|H^+|^3}{K_{a2}K_{a3}K_{a4}} + \frac{|H^+|^4}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}}$$

En conséquence, plus le pH est bas, c'est-à-dire plus $|H^+|$ est grand, plus β_H est grand et donc plus pK' est petit et moins le complexe est stable.

Détermination pratique de β_H . — Pour que le terme $|H^+|/K_{a4}$ soit négligeable devant 1, il faut que sa valeur n'excède pas 10^{-2} c'est-à-dire que le pH soit supérieur à 12 puisque pK_{a4} est voisin de 10. On peut raisonner ainsi pour chaque terme. Il en résulte que pour des pH inférieurs à 12, la stabilité des complexes de l'EDTA diminue. Comme, dans l'expression de pK' , c'est $\log \beta_H$ qui intervient, on peut tracer la courbe $\log \beta_H = f(\text{pH})$ qui permet, connaissant le pH, de déterminer graphiquement $\log \beta_H$ et donc pK' , si l'on connaît pK (Fig. 31).

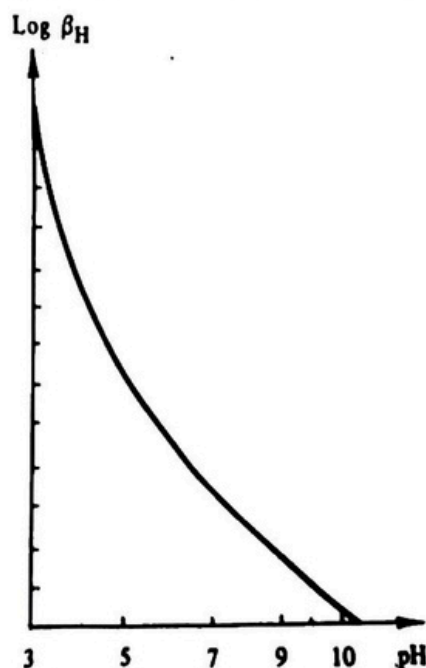
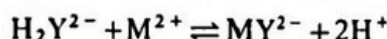


FIGURE 31. — Valeurs de $\log \beta_H$ en fonction du pH.

REMARQUE. — L'EDTA se présente pratiquement sous forme de sel disodique appelé Complexon III. La réaction pour $3 \leq \text{pH} \leq 10$ est donc :



L'évolution de la réaction dans le sens de droite à gauche produit ainsi une acidification du milieu qui a permis de réaliser initialement des dosages protométriques mais qui entraîne un affaiblissement de la complexation. Ceci explique la nécessité de tamponner le milieu pour éliminer les ions H^+ apparus et maintenir la stabilité du complexe.

Expression du coefficient β_M . Influence de la concentration en agents complexants secondaires. — Par un calcul analogue au précédent, effectué à partir des équations (5), (6) ... etc, on obtient :

$$\beta_M = \frac{|\text{M}'|}{|\text{M}^{2+}|} = 1 + \frac{|\text{A}|}{K_1} + \frac{|\text{A}|^2}{K_1 K_2} + \dots \frac{|\text{A}|^n}{K_1 K_2 \dots K_n}$$

D'un point de vue pratique, la présence d'agents complexants secondaires, entraîne une diminution de la stabilité du complexe. Il est cependant souvent nécessaire d'en introduire dans les solutions à doser. En effet, puisque les complexes formés avec des bases faibles sont plus stables en milieu alcalin ($\text{pH} > 12$ pour les chélates de l'EDTA), on peut être amené à introduire des substances, comme l'ammoniac, les cyanures etc... pour maintenir en solution les ions métalliques, qui risqueraient de précipiter à ce pH à l'état d'hydroxydes. Il y a donc lieu de choisir les conditions optimales, tant du point de vue du pH que de celui de la concentration en agent complexant secondaire.

3. — COMPLEXOMETRIE

Applications analytiques des complexes. — De nombreuses méthodes analytiques mettent en oeuvre la formation de complexes.

Analyse qualitative. — On peut citer pour mémoire :

— L'identification d'ions comme le fer ou le cobalt sous forme de complexes thiocyaniques ou le nickel sous forme de chélate avec la diméthylglyoxime.

— La dissimulation d'ions gênant une caractérisation. Ainsi le cuivre est complexé par les ions cyanure avant la recherche du cadmium, et les ions des quatrième et cinquième groupes de la méthode de Villiers sont chélatés par l'EDTA afin de caractériser plus aisément les alcalinoterreux.

Mais c'est surtout dans le domaine de l'analyse quantitative que l'emploi de complexes divers a conduit à des techniques importantes.

Méthodes colorimétriques. — Certains complexes sont fortement colorés et permettent des dosages colorimétriques. Ainsi le fer trivalent peut-il être dosé par formation de complexes avec les ions thiocyaniques ou de chélates des

anions thioglycolique, salicylique, etc. . . . Le fer bivalent est également dosé en quantité très faible (biochimie) à l'état de chélate avec les phénanthrolines.

De même à la Pharmacopée, la recherche de traces de cuivre dans l'eau distillée utilise la formation de complexe diéthylthiocarbamique (Fig. 32) et

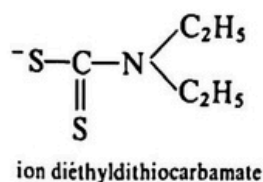


FIGURE 32

celle de l'étain, dans les matières plastiques, le toluène dithiol-3,4. De nombreux métaux donnent également des complexes très colorés avec l' α -nitroso β -naphtol ou la salicylaldoxime (Fig. 33).

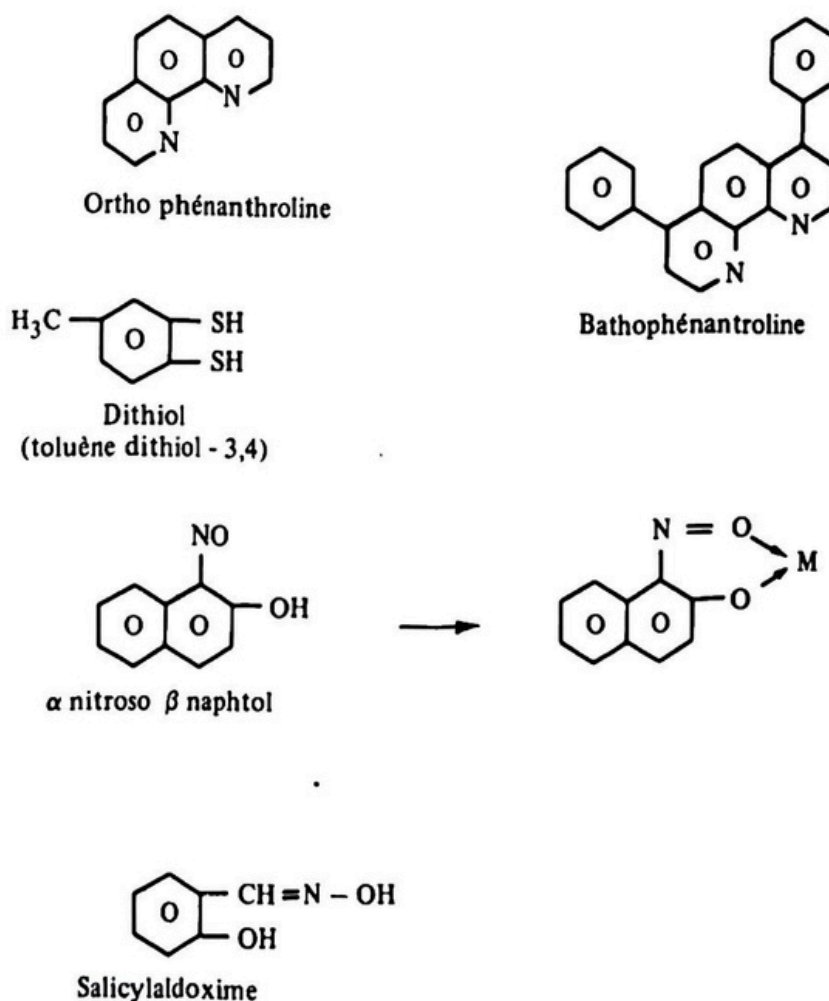


FIGURE 33

En outre, un grand nombre de ces complexes ou de ces chélates sont extractibles par des solvants non miscibles à l'eau, surtout lorsqu'ils ne sont pas chargés. Déjà le chlorure mercurique ou le chlorure ferrique sont solubles dans l'éther et le complexe cobalto-thiocyanique dans l'alcool amylique mais les plus importants sont les chélates très fortement colorés comme ceux de la diphénylthiocarbazone (dithizone) ou de dérivés voisins. Leur étude est développée dans le second tome, à propos de l'extraction. (Voir t. II, p. 40.)

Méthodes protométriques. — Des applications de la complexation ont déjà été vues en protométrie :

— c'est ainsi que l'acide borique peut être transformé en acide mannitol borique plus fort ;

— on peut rapprocher de ce cas la formation de complexes citriques du cuivre qui s'accompagne de l'éjection du proton du groupement fonctionnel alcoolique (Fig. 34) :

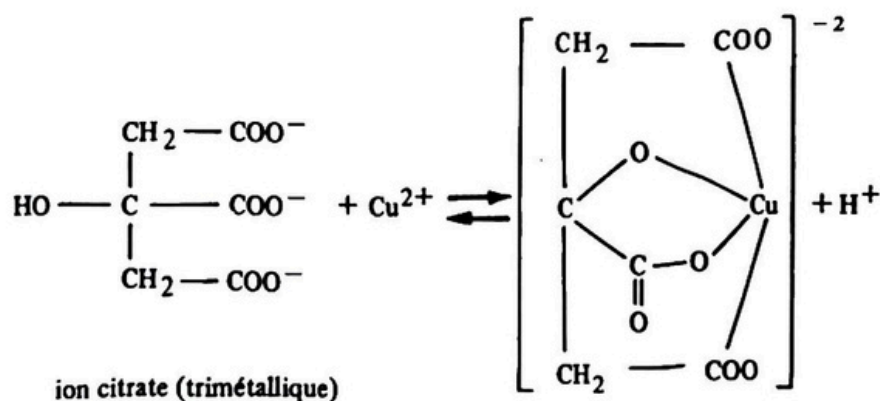


FIGURE 34

Lors de l'étude de la constante conditionnelle de stabilité, la libération de proton qui accompagne la réaction entre le complexon III (sel disodique de l'EDTA) et un ion métallique a été signalée. Elle a permis historiquement la première application analytique de ces complexons qui fut un dosage protométrique ;

— enfin dans le dosage des chlorhydrates d'alcaloïdes en milieu acétique anhydre, le remplacement de l'ion chlorure, base faible dans ce milieu par la base acétate, forte, est obtenu par addition d'acétate mercurique et formation du complexe chloromercurique.

Méthodes complexométriques. — Ce sont les méthodes volumétriques qui sont fondées sur des mesures de variation de pM. Elles sont très variées et se développent dans la mesure où l'on a la possibilité de déterminer le point d'équivalence non seulement à l'aide d'indicateurs pour métaux mais aussi par des techniques potentiométriques. On peut citer parmi les multiples méthodes :

— La cyanoargentométrie de Liebig-Denigès qui utilise la formation de

complexe argentodicyanhydrique pour doser les ions cyanures. L'indication de fin de réaction peut être obtenue soit par précipitation d'un sel d'argent peu soluble, soit par mesure de pAg à l'aide d'une électrode d'argent.

—La mercurimétrie dans la quelle la formation de complexes chloromercuriques permet de doser les chlorures.

—La complexonométrie surtout qui a pris un essor considérable en raison de la possibilité qu'elle offre de doser la plupart des cations minéraux.

Ces deux dernières méthodes seront plus particulièrement étudiées.

Mercurimétrie.

L'ion mercurique Hg^{2+} possède une coordinance de 4 et est donc susceptible d'accepter 4 doublets électroniques provenant d'ions chlorure.

Les complexes successifs se forment selon les équilibres suivants :



Pour la première équation, il est facile de déterminer le pHg à partir de la constante K_1 qui est une constante de dissociation.

$$K_1 = \frac{|Hg^{2+}| |Cl^{-}|}{|HgCl^{+}|}$$

$$pHg = pK_1 + \log \frac{|Cl^{-}|}{|HgCl^{+}|} \quad (5)$$

On retrouve ainsi une formule tout-à-fait analogue à celle qui relie le pH et le pK_a . Dans l'expression de la constante K_2 , la concentration en Hg^{2+} n'apparaît pas :

$$K_2 = \frac{|HgCl^{+}| |Cl^{-}|}{|HgCl_2|}$$

Mais on peut calculer $|HgCl^{+}|$ à partir de l'expression de K_2 et remplacer dans l'équation (5) :

$$-\log |HgCl^{+}| = pK_2 + \log \frac{|Cl^{-}|}{|HgCl_2|}$$

Or d'après (5) $pHg = pK_1 + \log |Cl^{-}| - \log |HgCl^{+}|$ donc :

$$pHg = pK_1 + pK_2 + \log \frac{|Cl^{-}|^2}{|HgCl_2|}$$

Le même raisonnement peut évidemment être fait avec les quatre constantes et pour les 4 équations, et l'on obtient successivement :

$$\text{pHg} = \text{pK}_1 + \text{pK}_2 + \text{pK}_3 + \log \frac{|\text{Cl}^-|^3}{|\text{HgCl}_3^-|}$$

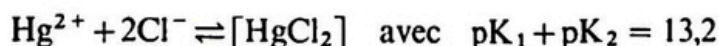
puis :

$$\text{pHg} = \text{pK}_1 + \text{pK}_2 + \text{pK}_3 + \text{pK}_4 + \log \frac{|\text{Cl}^-|^4}{|\text{HgCl}_4^{2-}|} \quad (6)$$

Tout comme en protométrie où l'on apprécie les variations de pH, il est possible d'étudier ici celles de pHg et de tracer la courbe étudiant la variation de pHg en fonction de l'addition de quantités croissantes d'ions mercuriques à une solution de chlorure puisque ce sont les ions chlorures que nous cherchons à doser. C'est donc, au début, l'équilibre que traduit l'équation (4) qui va être prépondérant avec un pHg élevé, c'est-à-dire une concentration $|\text{Hg}^{2+}|$ faible.

Un raisonnement identique à celui qui a été fait à propos de l'étude de la neutralisation des polyacides montre que la courbe ne présente d'inflexion que si les pK successifs sont suffisamment différents ($\Delta \text{pK} \simeq 4$).

Il est donc impossible de discerner la formation successive de $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ et $[\text{HgCl}_3]^-$ puisque la différence des pK n'est que de 0,2. Par contre, la formation de $[\text{HgCl}_2]$ correspond à une nette différence de pK qui se traduit sur la courbe par une brusque chute de pHg. Ensuite, la formation de $[\text{HgCl}]^+$ ne donne à nouveau pas d'inflexion sensible puisque pK_2 et pK_1 sont très proches. La courbe (Fig. 35) présente donc une inflexion nette correspondant à la réaction globale :



Eventuellement, une deuxième inflexion plus faible apparaît lorsque tous les chlorures sont entrés dans le « complexe » et que l'on a un excès d'ions mercuriques en solution, mais elle n'est pas utilisée à des fins analytiques.

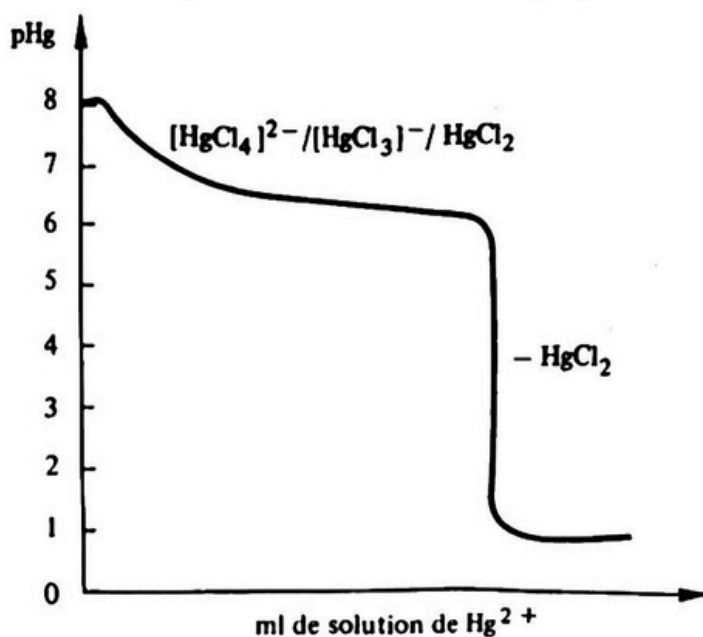


FIGURE 35

La détection du point d'équivalence peut se faire par potentiométrie.

Mais lors du dosage des ions Cl^- à l'aide d'une solution d'ions Hg^{2+} , d'autres indications sont possibles. Il s'agit de détecter un excès d'ions Hg^{2+} . C'est l'objet de la méthode de Votocek et de ses modifications par Dubsky et Schales.

Méthode de Votocek. — Elle a été proposée en 1918 pour doser les ions chlorure et bromure en cas de pénurie d'argent.

Le principe de l'indication chimique est le suivant :

— si à une solution de nitroprussiate de sodium en milieu acide $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, on ajoute une solution de sel mercurique ionisé (sel oxygéné : nitrate ou sulfate) un précipité blanc de nitroprussiate mercurique apparaît ;

— en revanche, si l'on ajoute une solution de sel mercurique autocomplexe : chlorure, cyanure, bromure, aucun précipité ne se forme car la quantité d'ions Hg^{2+} est trop faible pour permettre la précipitation.

Il est toujours nécessaire d'opérer en milieu acide sinon, à partir des ions mercuriques, il y aurait précipitation de sels basiques ou d'oxyde HgO .

Le choix de l'indicateur impose donc d'ajouter, à une solution de chlorures, une solution de titre connu d'un sel mercurique ionisé de façon à avoir toujours un défaut de Hg^{2+} . Tant que les ions chlorures sont en excès, la concentration en Hg^{2+} reste faible puisqu'elle doit répondre à la constante de dissociation du complexe :

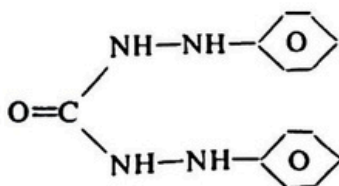
$$\frac{[\text{Hg}^{2+}][\text{Cl}^-]^2}{[\text{HgCl}_2]} = 10^{-13,2}$$

— Si l'on introduit des ions nitroprussiate dans la solution de chlorure, il n'y aura aucune précipitation.

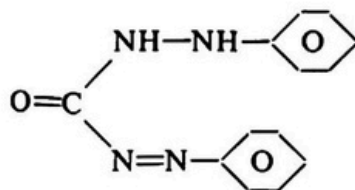
Dès que tous les ions Cl^- ont formé $[\text{HgCl}_2]$, l'addition d'un excès d'ion Hg^{2+} provoque une élévation de la concentration $[\text{Hg}^{2+}]$ et l'on va arriver à une valeur telle que le produit de solubilité soit atteint :

$$[\text{Hg}^{2+}][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}] = 2,5 \cdot 10^{-9}$$

Modification de Dubsky. — La difficulté dans la méthode précédente réside essentiellement dans l'appréciation de l'apparition du précipité indiquant la fin de la réaction. Dubsky a proposé d'utiliser, au lieu de nitroprussiate, un indicateur pour métal fournissant avec les ions Hg^{2+} une coloration intense. C'est le diphenylcarbazine :



Mais ce dernier est oxydé par les ions Hg^{2+} en diphénylcarbazone qui est le vrai réactif donnant la coloration et qui a été proposé par *Schales* :



Il suffit donc de remplacer la solution de nitroprussiate par une solution alcoolique de l'un ou l'autre (le deuxième étant préférable) de ces indicateurs.

La technique opératoire est identique à celle de Votocek mais la solution doit être à $\text{pH} \approx 2$ (acide nitrique).

Si le pH est plus bas, le point d'équivalence apparent est retardé et il est avancé dans le cas contraire. Le virage s'effectue de l'incolore au violet. On a proposé des indicateurs mixtes tels que le mélange de diphénylcarbazone et de bleu de bromophénol, le virage est plus sensible et s'effectue du jaune au violet.

Solutions titrées. — L'équivalent correspond (comme en argentométrie) à l'ion halogénure et donc au demi atome Hg^{2+} (Voir p. 134) :

$$E = \frac{200,6}{2} = 100,3$$

Les solutions mercuriques se préparent :

— soit à partir du mercure métallique (qui, s'il est bien purifié, peut être un étalon) ;

— soit à partir d'oxyde jaune de mercure, par dissolution dans des solutions acides concentrées, nitriques ou sulfuriques. Après dissolution, la solution obtenue est diluée à l'aide d'eau distillée et titrée avec des solutions d'étalons qui sont les halogénures alcalins comme dans le cas de l'argentométrie. (Voir p. 133.)

— soit à partir du nitrate mercurique. Ce sel se présente sous forme de sel fondu et resolidifié (en plaques) ; il est très hygroscopique.

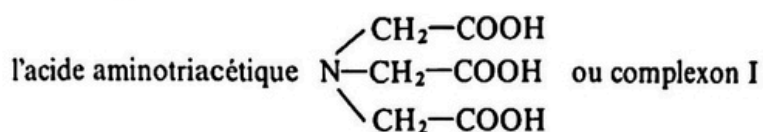
Toutes les solutions mercuriques doivent présenter une réaction fortement acide ; dans le cas contraire, un précipité de sel basique apparaîtrait par hydrolyse.

REMARQUE IMPORTANTE. — Les solutions mercuriques doivent être toujours titrées par un étalon halogénure alcalin, même si l'on part du mercure purissime. En effet, en pratique, les réactions ne sont pas rigoureusement stoechiométriques (c'est à dire que la composé HgCl_2 ou HgBr_2 ne se forme pas rigoureusement seul). Aussi doit-on étalonner la solution titrante par rapport à un témoin correspondant à l'anion à doser.

Utilisation — Extension. — Cette méthode permet de doser les halogénures Cl^- et Br^- . Les fluorures n'en sont pas justiciables. Les iodures donnent un précipité de HgI_2 qui rend le dosage impossible par la méthode de Votocek et très difficile par la méthode de Dubsky.

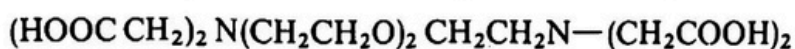
Complexonométrie

Elle regroupe les méthodes faisant appel à une catégorie particulière de chélateurs, les complexons :



et surtout l'acide éthylène diamino tétracétique ou complexon II et son sel disodique ou Complexon III.

Il existe également d'autres complexons, qui sont moins usités. Par exemple l'EGTA ou éthylène glycol bis amino-2 éthylether tétracétique :



La courbe de variation du pM en fonction de l'addition de chélateur à la solution métallique ou de l'ion métallique à la solution de chélateur est tout à fait analogue à celles qui ont été vues en protométrie puisque l'on dose un acide de Lewis, l'ion métallique, par une base de Lewis, le complexon.

La détermination du point d'équivalence peut être faite potentiométriquement. Mais la variation brusque de pM à ce point peut également être détectée à l'aide d'indicateurs pour métaux (ou de pM). Les avantages sur les méthodes protométriques citées ci-dessus sont qu'il n'y a pas d'interférence de l'anhydride carbonique ni d'acides préexistants et que la spécificité est largement améliorée par l'utilisation de tampons à pH déterminé et d'indicateurs spécifiques.

Comme pour les autres cas, nous envisagerons tout d'abord les solutions titrées puis les indicateurs, enfin les techniques.

Solutions titrées. — SOLUTIONS DE COMPLEXON III. — Ce sont les plus utilisées. Leur concentration exprimée en *Molarité*, va de 0,1 M à 0,001 M (biochimie). En effet, quelle que soit la valence de l'ion : 2⁺, 3⁺ ou 4⁺ le complexe se forme entre une molécule de chélateur et un ion métallique. Une solution 0,1 M de complexon correspond donc à une solution 0,1 M de l'ion.

Pratiquement on prépare des solutions 0,1 M de complexon qui sont diluées éventuellement au moment de l'emploi.

Le complexon III est livré très pur dans le commerce et peut servir à préparer une solution étalon par pesée directe. Toutefois, il faut vérifier soigneusement :

- l'eau permutée dans laquelle la présence d'ions métalliques entraînerait une consommation de réactif par formation de complexonates ;
- la verrerie : la conservation doit se faire en verre pyrex soigneusement lavé aux acides puis à l'eau pour éliminer les ions métalliques, ou mieux en flacons de polyéthylène.

Les mêmes précautions sont à prendre lors des dilutions.

Pour toutes ces raisons il peut être préférable d'étalonner les solutions à l'aide de sels métalliques très purs.

SOLUTIONS MÉTALLIQUES. — A titre d'exemple :

Solution d'ion calcium. — Elle est préparée par dissolution dans le minimum d'acide chlorhydrique (excès nul ou extrêmement faible) de carbonate de calcium pur ($M = 100,1$) pour analyse préalablement desséché.

Solution d'ion zinc. — Elle est préparée par dissolution de zinc pur ($M = 65,4$) en paillettes dans l'acide chlorhydrique. Le zinc doit être préalablement lavé à l'acide chlorhydrique pour dissoudre l'oxyde qui a pu se former, puis lavé soigneusement à l'eau distillée, à l'alcool, à l'éther puis séché avant la pesée.

On peut utiliser de nombreuses autres solutions (nitrate de thorium, etc. . .).

Indicateurs pour métaux. — Ces composés changent de couleur selon qu'ils sont en présence d'ions métalliques libres ou que ces ions disparaissent du milieu par combinaison avec le complexon. Ce sont eux-mêmes des chélateurs (ou des complexes simples) mais ils fournissent un anion (base selon Lewis) capable :

— soit de donner une paire d'électrons à un ion métallique (pouvoir complexant ;

— soit de réagir avec H^+ ;

Souvent la couleur du complexe métallique est celle de l'anion libre et le changement de couleur intervient alors lorsque un ou plusieurs protons sont remplacés par des ions métalliques. Comme dans le cas des indicateurs de pH il est possible de les classer en considérant le groupement chromophore responsable, et l'on retrouve :

— des colorants à anion coloré : azoïques, phtaléines, dérivés du triphénylméthane ou de l'anthraquinone ou dérivés phénoliques possédant des propriétés voisines des indicateurs de protométrie (sensibilité à de très faibles concentrations) mais susceptibles de former des chélates ;

— mais il existe aussi des cas où des anions peu ou pas colorés réagissent avec le cation métallique pour donner des composés colorés dans lesquels le cation est souvent le chromophore, par exemple les ions thiocyanate, sulfosalicylate ou thioglycolate, Tiron (pyrocatecholdisulfonate) réagissent avec le fer III.

Dans ce second cas, il faut de fortes doses d'indicateur. En fait, les premiers sont de beaucoup les plus utilisés et les seuls étudiés ici.

DÉRIVÉS AZOÏQUES. — *Noir ériochrome T* (il existe des isomères ériochrome A, B, etc. . .) acide (hydroxy-1' naphtylazo-2')-1 nitro-6 naphtol-2 sulfonique-4. Le groupement acide sulfonique est totalement ionisé aux pH habituels d'utilisation (Fig. 36).

A partir de $pH = 9$, le colorant vire du bleu vert au rouge en présence de nombreux cations métalliques ; l'ion magnésium notamment donne un virage très net. Il y a formation du chélate :

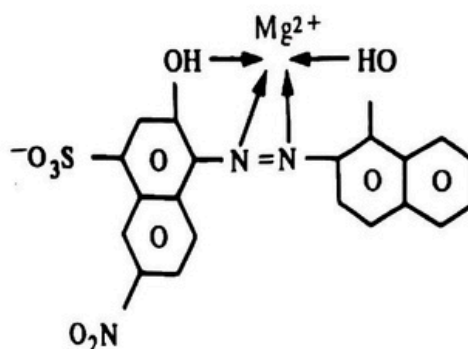


FIGURE 36

C'est le complexe qui est coloré en rouge et sa constante de dissociation est plus grande (10^{-7}) que la constante de dissociation du complexe Mg-EDTA (10^{-8}).

Cette différence entre les constantes permet l'emploi de l'indicateur qui peut servir également à la détection de Zn^{2+} , Cd^{2+} .

Calcon ou Calcone. — Acide (hydroxy-2' naphthylazo-1')-1 naphthol-2 sulfonique-4. Comme son nom l'indique, il est utilisé pour la détection des ions calcium.

Indicateur de Patton et Reeder (Fig. 37). — Il est également employé dans les dosages du calcium notamment en biologie. C'est l'acide (hydroxy-2' carboxy-3' naphthylazo-1')-1 naphthol-2 sulfonique-4. Il ne diffère du précédent que par la présence d'un groupement fonctionnel carboxylique en 3' :

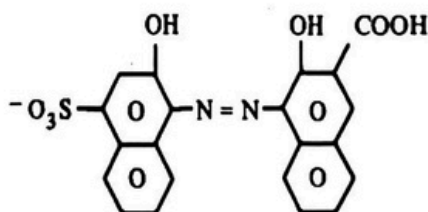


FIGURE 37

P.A.N. : pyridyl-2' azo-1 naphthol-2 (Fig. 38) :

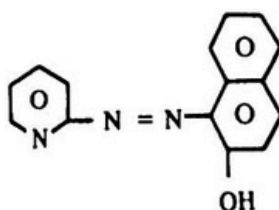


FIGURE 38

C'est un indicateur du cuivre II.

Naphtarson : acide (hydroxy-2' disulfo-3',6' naphtylazo-1')-2 phénylarsonique (Fig. 39). — Ce dérivé, qui présente la particularité de contenir un reste arsenié, est un indicateur du baryum surtout utilisé dans le dosage des sulfates par précipitation :

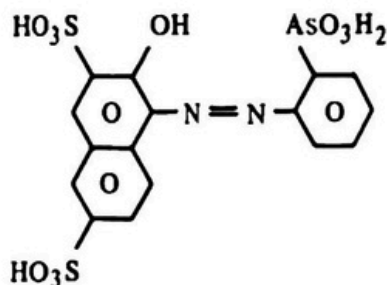


FIGURE 39

INDICATEURS NON AZOÏQUES. — *Murexide* (Fig. 40). — Ce sel d'ammonium de l'acide isopurpurique est un composé riche en azote et en groupements carbonyle. Il vire du bleu violet au rouge en présence de nombreux ions à pH compris entre 9 et 11 :

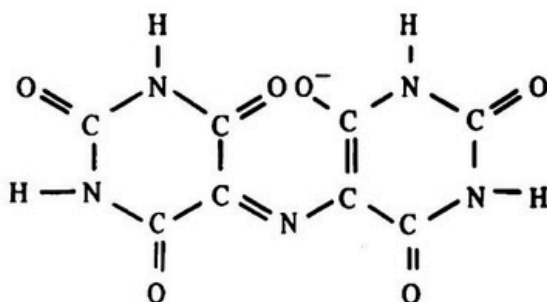
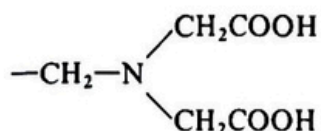


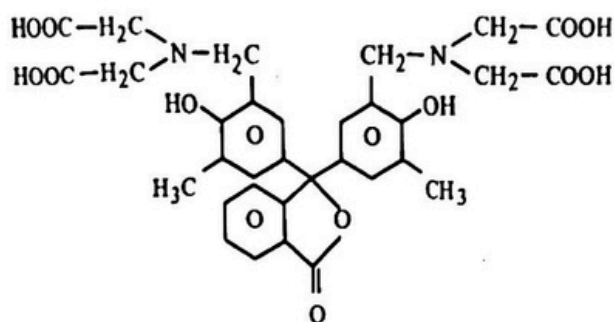
FIGURE 40

Le gros intérêt de cet indicateur est qu'en choisissant des conditions opératoires bien définies, on peut rendre son virage spécifique de l'ion calcium même en présence d'ions gênants en quantité équivalente : Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} .

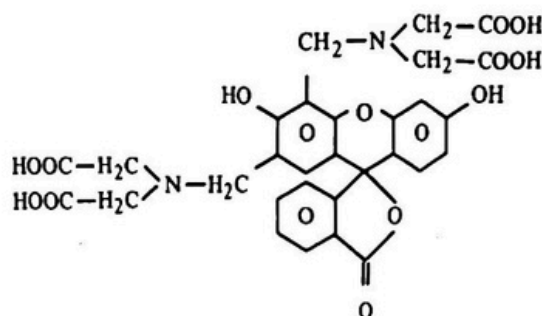
Dérivés des phtaléines. — La transformation d'un indicateur de protométrie en indicateur de complexonométrie s'opère en greffant sur une phtaléine un reste :



La plus utilisée de ces phtaléines est la calcéine (Fig. 41), indicateur relativement spécifique du calcium, dérivée de la fluorescéine :



Métalpthaléïne (phthaléïne-complexon)



Calcéïne

FIGURE 41

MÉCANISME DU VIRAGE — INFLUENCE DU pH. — Comme ces indicateurs sont sensibles aux variations de pH et aux variations de concentration en ion métallique (pM), il faut considérer :

- la stabilité du complexe indicateur-métal ;
- la stabilité de l'acide non dissocié (complexe indicateur-proton).

Il est concevable que, pour un tel indicateur comme le noir ériochrome T qui se présente aux pH d'utilisation sous la forme H_2I^- , il existe plusieurs équilibres régis par le pH du milieu :



La concentration en indicateur non entré dans le complexe est :

$$|I'| = |H_2I^-| + |HI^{2-}| + |I^{3-}|$$

Si au pH considéré un ion métallique se trouve en contact avec ces différents anions, il peut se former un complexe MI.

La constante conditionnelle de stabilité :

$$K'_s = \frac{|MI|}{|I'| |M'|}$$

entraîne

$$pK' - \log \frac{[MI]}{[I']} = pM'$$

L'indicateur change de couleur lorsque la concentration I' en indicateur non complexé au métal est égale à $[MI]$ concentration en indicateur complexé :

$$[I'] = [MI]$$

d'où $pM' = pK'$ (ou $\log K'_s$).

La figure 42, dans le cas du noir ériochrome et de Mg^{2+} traduit la variation de $\log K'_s$ en fonction du pH :

$$K'_s = \frac{K_s}{\beta_H \beta_{Mg}} \quad (\text{il est considéré dans cet exemple que } \beta_{Mg} = 1)$$

D'autre part, figure la courbe de précipitation de $Mg(OH)_2$ en fonction du pH.

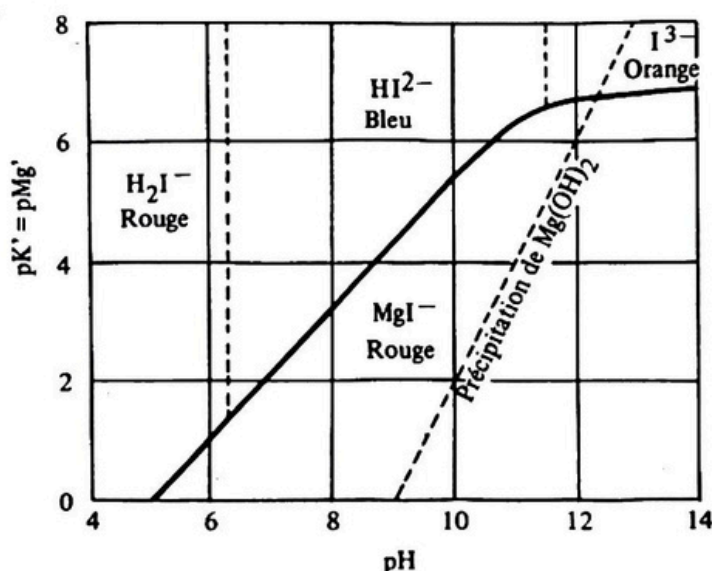


FIGURE 42. — Emploi du Noir Ériochrome T comme indicateur du Mg.

A des pH inférieurs à 6,5 il n'y a aucune possibilité de virage de H_2I^- rouge à MgI^- rouge.

Pour des pH supérieurs à 9 il y a possibilité de virage du rouge au bleu (ou vice versa), mais K'_s est encore faible puisque M est grand, donc on a trop peu de sensibilité.

— A des pH supérieurs à 12 même en solutions diluées ($pMg = 6$), $Mg(OH)_2$ précipite.

— Le pH optimum pour cet indicateur se situe donc à des valeurs comprises entre 9 et 11.

REMARQUE. — Le pH du milieu réactionnel conditionne aussi la stabilité du chélate

qui doit se former dans le dosage. Il est donc nécessaire de se placer à un pH convenable à l'aide de solutions tampons, afin de réaliser des conditions favorables à la fois :

- à la stabilité du chélate ;
- au virage optimal de l'indicateur coloré.

Techniques de dosage. — 1) Méthode directe. — Cette méthode ne s'applique que lorsque le cation à doser n'est pas précipité au pH qui doit être respecté pour obtenir une stabilité satisfaisante du complexonate (c'est-à-dire vers pH 9 à 10 dans le cas des cations bivalents).

La constante conditionnelle de stabilité K'_c du complexonate de l'ion à doser doit être supérieure à celle du complexe donné par l'indicateur coloré. Pratiquement, à la solution de l'ion à doser, correctement tamponnée, on ajoute la quantité désirée d'indicateur puis la solution titrée de complexon goutte à goutte.

Avant le virage, la solution est colorée par le complexe métal-indicateur car le complexon III réagit d'abord sur les ions libres existant en excès dans le milieu. Au voisinage du point d'équivalence, il n'existe plus que le complexonate et le complexe indicateur-cation. L'addition d'un léger excès de complexon déplace l'indicateur du complexe métal indicateur puisque le complexonate est plus stable.

Il en résulte un changement de couleur du milieu réactionnel. Cette technique est applicable notamment au dosage des ions calcium Ca^{2+} en présence de murexide, de calcon ou de calcéine, ou magnésium Mg^{2+} en présence de noir ériochrome.

2) Méthode par remplacement. — Cette méthode est utilisée lorsque l'indicateur donne avec le cation à doser un complexe trop peu stable qui conduit à un virage peu net. Il est alors possible de sensibiliser le virage de l'indicateur en ajoutant une trace de complexonate d'un autre cation qui donne un complexe plus stable avec l'indicateur, mais un complexe moins stable que le cation à doser avec le complexon.

A titre d'exemple, le dosage du calcium en présence de noir ériochrome est très peu précis car le complexe calcium-noir ériochrome est peu stable. Par contre, si nous ajoutons un peu de complexonate de magnésium, le virage est net.

En effet, considérons les pK des différents complexes susceptibles de se former par ordre de stabilités croissantes :

— le chélate calcium-noir ériochrome	pK = 5
— le chélate magnésium-noir ériochrome	pK = 7
— le complexonate de magnésium	pK = 8
— le complexonate de calcium	pK = 10

Dans le mélange initial, compte tenu des stabilités, le complexonate de mag-

nésum est décomposé, avec libération d'ion magnésium en même temps que se forme une quantité équivalente de complexonate de calcium.

Chaque ion calcium est ainsi remplacé par un ion magnésium. Donc rien n'est changé au point de vue de la quantité de métal dosable par le complexon.

Le magnésium libéré va chasser le calcium du complexe calcium-ériorochrome en donnant une coloration plus stable.

Au cours du dosage, les ions calcium libres sont d'abord complexés par l'EDTA, puisque c'est le chélate calcium-EDTA qui est le plus stable, puis les ions magnésium le sont à leur tour et enfin l'EDTA chasse le noir ériorochrome T de son complexe avec le magnésium ; ce qui provoque un virage net (comme dans le cas du dosage du magnésium).

REMARQUE. — Il est utile de noter que dans cet exemple, le pH de la réaction est suffisamment alcalin pour que l'on puisse raisonner avec les constantes vraies et non avec les constantes conditionnelles. Il n'en est pas toujours ainsi et très généralement ce sont ces dernières qui doivent être utilisées. Un ion métallique M_2 déplace d'autant plus un autre ion M_1 de son complexe que pK'_{M_2} est supérieur à pK'_{M_1} .

Il en est de même pour deux agents complexants Y_1 et Y_2 ; le second déplace le premier de son complexe si $pK'_{Y_2} > pK'_{Y_1}$.

3) Méthode par retour. — Cette méthode s'impose lorsque les cations à doser donnent des hydroxydes insolubles au pH considéré. C'est le cas des dosages de plomb, de mercure, de manganèse et plus généralement de tous les sels insolubles en milieu alcalin.

A la solution acide ou neutre de métal à doser, on ajoute un excès connu de complexon. A partir de ce moment, il est possible d'ajouter le tampon de pH convenable sans inconvénient. L'ion chélaté ne précipite plus. Il ne reste plus qu'à doser l'excès de complexon par une solution métallique en présence d'un indicateur convenable. Ce dosage en retour peut s'effectuer :

— soit par un ion métallique de même nature que celui qui a été précédemment complexé ;

— soit par un ion de nature différente.

Dans ce dernier cas, il faut tenir compte des stabilités du complexonate de l'ion à doser et du complexonate du cation utilisé pour le dosage en retour du complexon.

Le complexonate de l'ion à doser doit présenter une stabilité plus grande ou égale à celle du complexonate du cation utilisé pour le dosage en retour. S'il en était autrement, il est évident que le métal ajouté serait capable de détruire le complexonate existant dans le milieu réactionnel en libérant à nouveau l'ion métallique à doser. Ceci entraînerait un virage de l'indicateur disparaissant après quelques secondes.

4) Moyens utilisés pour rendre les méthodes sélectives. — Les deux types de méthodes sont très utilisées pour doser un grand nombre de cations.

Le virage des indicateurs est satisfaisant mais pas toujours très spécifique ou

même sélectif. Aussi plusieurs méthodes ont été proposées pour pallier cet inconvénient.

a) **ELIMINATION DE CATIONS INDÉSIRABLES PAR COMPLEXATION.** — Cette méthode découle directement de la considération des constantes conditionnelles de stabilité des complexes et du déplacement mutuel des coordinats. Par exemple, dans certaines conditions, les ions Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} donnent avec les cyanures des complexes plus stables qu'avec l'EDTA. Ceci rend ainsi possible le dosage du calcium par l'EDTA dans une solution contenant ces divers ions puisque les ions calcium ne donnent pas de complexes cyanés.

b) **ELIMINATION DE CATIONS GÊNANTS PAR PRÉCIPITATION.** — Il peut y avoir compétition entre la formation de complexes et la précipitation. Ainsi, bien que les chélates de l'EDTA soient d'autant plus stables que le milieu est plus alcalin (voir ci-dessus), à pH 12 à 13 le complexonate ferrique est décomposé et un précipité d'hydroxyde ferrique apparaît quantitativement.

On peut ainsi complexer sélectivement le magnésium qui ne précipite pas à l'état d'hydroxyde dans ces conditions et éliminer le fer III. Il y a alors compétition entre K'_s ou K_s constantes de stabilité et le produit de solubilité s qui sera étudié dans le chapitre suivant.

c) **UTILISATION DES VARIATIONS DE STABILITÉ DES COMPLEXES EN FONCTION DU pH.** — Soient deux ions M_1 et M_2 mis en présence d'un excès d'un chélateur. Si le pH diminue, β_H augmente et les constantes conditionnelles sont :

$$K'_{sM1} = \frac{K_{sM1}}{\beta_H \beta_M} \quad \text{et} \quad K'_{sM2} = \frac{K_{sM2}}{\beta_H \beta_M}$$

Toutefois, si le pH est suffisamment bas, β_H est très grand et le complexe le plus faible devient pratiquement inexistant. Seul le chélate le plus stable persiste en solution. On peut donc doser le deuxième ion en présence du premier.

Par exemple, à pH 3 on peut doser les sels ferriques en présence de sels de calcium par l'EDTA. En effet les pK sont :

$$\begin{aligned} \text{p}K_{\text{Ca}} &= 10,7 \quad \text{et} \quad \text{p}K_{\text{Fe}} = 25,1 \\ \beta_H &= 1 + \frac{10^{-3}}{10^{-10,3}} + \frac{10^{-6}}{10^{-16,4}} + \frac{10^{-9}}{10^{-19,1}} + \frac{10^{-12}}{10^{-21,1}} = 10^{10,66} \end{aligned}$$

β_H et $K_{s\text{Ca}}$ sont donc du même ordre de grandeur, il en résulte que $K'_{s\text{Ca}}$ est très petite, de l'ordre de l'unité et qu'il n'y a pratiquement pas possibilité de complexation. Au contraire, la constante conditionnelle de stabilité du complexe ferrique est encore très importante et permet un dosage complexonométrique précis et sélectif.

Utilisation et extension de la complexonométrie. — La plupart des cations, sauf ceux du groupe I sont dosables directement par complexonométrie en faisant varier éventuellement le pH.

Mais même les ions alcalins peuvent être dosés en utilisant certains artifices. Par exemple le sodium précipite sous forme de sel de Streng (uranylacétate de magnésium et de sodium) dont on peut doser le magnésium.

L'argent peut déplacer un autre ion métallique dosable d'un cyanure etc. . . . Il en est de même des anions pour peu que l'on dispose d'un cation donnant avec cet anion un précipité stable. Il suffit d'ajouter le cation en excès et d'en doser l'excès.

Si le composé initial n'est pas stable en présence de complexon il faut le séparer préalablement.

Il est également possible de redissoudre le précipité formé et de doser le cation dans la solution ainsi obtenue.

Exemple. — L'ion phosphate donne le phosphate ammoniaco-magnésien MgNH_4PO_4 qui est séparé, lavé puis redissous en milieu acide. Dans cette solution, le magnésium est dosé en retour par complexonométrie.

Complexométrie en milieu non aqueux.

La constante de dissociation K_d établie page 6 permet de comprendre l'influence de la constante diélectrique ϵ sur la stabilité d'un complexe. En effet, plus ϵ est grande, plus pK_d est petit et donc plus la dissociation est importante.

Dans un solvant peu dissociant, la stabilité des complexes est donc plus forte que dans un solvant tel que l'eau dont la constante diélectrique est grande.

A titre d'exemple, dans l'eau, l'acétate mercurique est un complexe peu stable, alors que dans l'acide acétique sa stabilité est telle qu'aucune basicité due aux ions acétates n'est décelable (Voir p. 89).

Cette constatation a permis de mettre au point des méthodes de dosage fondées sur la complexation et notamment une mercurimétrie en milieu non aqueux.

C'est ainsi que dans l'acide acétique anhydre il est possible de doser simultanément les ions chlorures et les ions acétates ou formiates, en mettant à profit les différences de stabilité des complexes mercuriques.

CHAPITRE IV

REACTIONS DE PRECIPITATION

Dans le premier chapitre, l'étude de la solubilité d'un soluté dans un solvant a conduit à conclure que des composés polaires ont tendance à se dissoudre dans des solvants eux-mêmes polaires. En particulier, les sels sont solubles dans des solvants comme l'eau. Cependant, la solubilité des sels dans l'eau est extrêmement variable. C'est ainsi que le sulfate de sodium ou le chlorure de baryum y sont solubles en quantités appréciables, alors que le sulfate de baryum ou le chlorure d'argent y sont considérés comme insolubles.

En réalité, l'insolubilité absolue n'existe pas. Quelle que soit la substance et le solvant, la solubilité n'est jamais nulle mais le coefficient de solubilité peut être extrêmement petit. Il est par exemple de $S = 15$ mg par litre dans le cas du chlorure d'argent, de $S = 1,6$ mg par litre pour le sulfate de baryum. On peut constater que la notion de coefficient de solubilité est peu adaptée à l'étude de ces composés *très peu solubles* ($S \leq 0,01$ mole par litre). Il est beaucoup plus commode de parler de produit de solubilité.

1. — PRODUIT DE SOLUBILITE

Solubilité d'un sel peu soluble dans l'eau pure. – Si l'on agite un composé peu soluble comme le chlorure d'argent avec de l'eau, une très petite quantité passe dans le solvant et l'on obtient une solution saturée de sel. En réalité, il se produit deux phénomènes inverses, d'une part la dissolution et d'autre part la précipitation, qui se traduisent par l'équilibre :



La vitesse de dissolution ne dépend que de la température et, à une température donnée, elle est constante et l'on peut écrire :

$$v_1 = k_1 \quad k_1 \text{ étant une constante}$$

* On ne peut pas appliquer à un tel équilibre la loi d'action de masse puisqu'il ne s'agit pas d'une phase homogène.

Par contre, la vitesse de la réaction de précipitation est proportionnelle aux concentrations de chacune des espèces qui réagissent. Donc à une température donnée :

$$v_2 = k_2 \times [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] \quad k_2 \text{ étant une autre constante.}$$

Lorsque l'équilibre est établi, les deux vitesses sont égales, donc :

$$k_2 \times [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = k_1$$

ou

$$[\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = \frac{k_1}{k_2}$$

On pose

$$\frac{k_1}{k_2} = s$$

s est la valeur correspondant à la solution saturée, c'est donc le *produit ionique maximum compatible avec l'absence de précipitation*. Pour cette raison, il est appelé *produit de solubilité*.

Il est évident que pour des solutions encore plus diluées, la valeur du produit ionique est inférieure à s . Par contre, il est rigoureusement impossible que le produit ionique soit supérieur à s . Si cela tend à se réaliser, il y a immédiatement précipitation.

La solution de chlorure d'argent saturée contient autant d'ions argentiques que d'ions chlorure ; l'équation exprimant la dissociation du chlorure d'argent montre en effet que pour chaque ion argentique dissous, un ion chlorure est également libéré.

Mais le produit de solubilité est également valable lorsque les concentrations $[\text{Ag}^+]$ et $[\text{Cl}^-]$ sont différentes et ceci entraîne des applications analytiques importantes.

REMARQUES. — 1°) De nombreux sels ont des formules où la charge du cation est différente de celle de l'anion. $A_m B_n$. Le produit de solubilité est alors $|A|^m \times |B|^n = s$.

C'est le cas par exemple du sulfure de bismuth Bi_2S_3 dont le produit de solubilité est $[\text{Bi}^{3+}]^2 [\text{S}^{2-}]^3 = s$.

2°) Pour exprimer la concentration en ions, on peut, comme lors de l'étude de la complexation utiliser la notation pM pour le cation et pX pour l'anion. Dans le cas du chlorure d'argent par exemple, on aura :

$$p\text{Ag} + p\text{Cl} = ps$$

ps étant le cologarithme du produit de solubilité.

TABLEAU 17. — *Produit de solubilité de quelques sels*

AgCl	$1,8 \times 10^{-10}$	CoS	4×10^{-21}
AgBr	5×10^{-13}	NiS	$2,4 \times 10^{-22}$
AgI	$4,5 \times 10^{-17}$	ZnS	$2,5 \times 10^{-22}$
AgSCN	10^{-12}	PbS	$1,25 \times 10^{-28}$
Ag ₂ CrO ₄	$1,3 \times 10^{-12}$	CuS	$6,3 \times 10^{-36}$
CaSO ₄	$1,2 \times 10^{-6}$	HgS	$1,6 \times 10^{-52}$
BaSO ₄	$1,1 \times 10^{-10}$		

2. — SOLUBILITE DANS LES SOLUTIONS D'ELECTROLYTES HOMOIONIQUES

Une solution est homoionique au composé peu soluble étudié lorsqu'elle contient à l'état dissous, l'un des ions constitutifs du précipité. Ainsi une solution de nitrate d'argent, ou de chlorure de sodium, est homoionique au chlorure d'argent.

Le comportement d'un précipité en présence d'une telle solution d'électrolyte homoionique peut être étudié très simplement. Il suffit d'ajouter progressivement à une solution contenant le cation (ou l'anion) des ions susceptibles de former le composé peu soluble et de suivre le comportement du mélange. Un exemple classique est celui de l'addition d'ions chlorure à une solution de nitrate d'argent. Le précipité de chlorure d'argent se formera donc au sein d'une solution contenant des ions Ag⁺.

Soit $[Ag^+]_0$ la concentration initiale de la solution en ions argentiques (par exemple 0,1 M). Tant que le produit ionique $[Ag^+]_0[Cl^-]$ est inférieur au produit de solubilité s , la solution reste homogène. Mais dès qu'il atteint et tend à dépasser s , un précipité de chlorure d'argent apparaît entraînant une diminution de la concentration $[Ag^+]$ qui devient inférieure à $[Ag^+]_0$. Parallèlement pour respecter le produit de solubilité la concentration des ions chlorure augmente.

Lorsque l'on a ajouté une quantité totale d'ions Cl⁻ égale à la quantité totale d'ions argentiques présents au départ, on se trouve ramené au cas d'une solution aqueuse saturée de chlorure d'argent, en présence d'un excès de sel non dissous.

A partir du produit de solubilité, on peut calculer les concentrations ioniques puisque dans ces conditions, $c = [Ag^+] = [Cl^-]$. Il en résulte que la concentration est $c = \sqrt{s}$.

On peut donc remarquer qu'au début la concentration en chlorure nécessaire à la précipitation était très inférieure à $\sqrt{s}$ puisque la concentration en ions argentiques était supérieure.

Lors d'un dosage d'ions argentiques ou d'ions chlorure, on peut penser s'arrêter à ce point correspondant à une solution de chlorure d'argent ; c'est ce qui est recherché dans les dosages volumétriques, mais il faut noter que tous les

ions argentiques n'ont pas été précipités. Si le dosage est fait par pesée (gravimétrie), il en résulte une erreur par défaut. On peut modifier la valeur de cette erreur en ajoutant un excès de réactif précipitant. On observe ainsi l'influence du second électrolyte homoionique (le premier dans l'exemple pris étant le nitrate d'argent) c'est-à-dire du réactif précipitant : solution de chlorures (acide chlorhydrique, chlorures métalliques solubles, chlorhydrates d'amines, etc...).

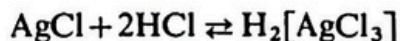
Influence d'un excès de réactif précipitant . — 1. Rôle insolubilisant d'un léger excès. — Si l'on ajoute des ions chlorure à la solution dans laquelle $c = \sqrt{s}$, ils augmentent la concentration $|\text{Cl}^-|$. Comme le produit ionique ne peut prendre une valeur supérieure au produit de solubilité, il en résulte que des ions chlorure vont se combiner avec des ions argentiques pour donner une nouvelle quantité de précipité. Il se produit un *recul de solubilité* analogue au recul d'ionisation. La concentration en ion argent diminue, donc :

$$\begin{aligned} |\text{Ag}^+| &< |\text{Cl}^-| \\ \text{et} \quad |\text{Ag}^+| &< \sqrt{s} \end{aligned}$$

Un léger excès de réactif précipitant a donc pour effet d'améliorer la précipitation. On dit qu'il exerce un *effet insolubilisant*.

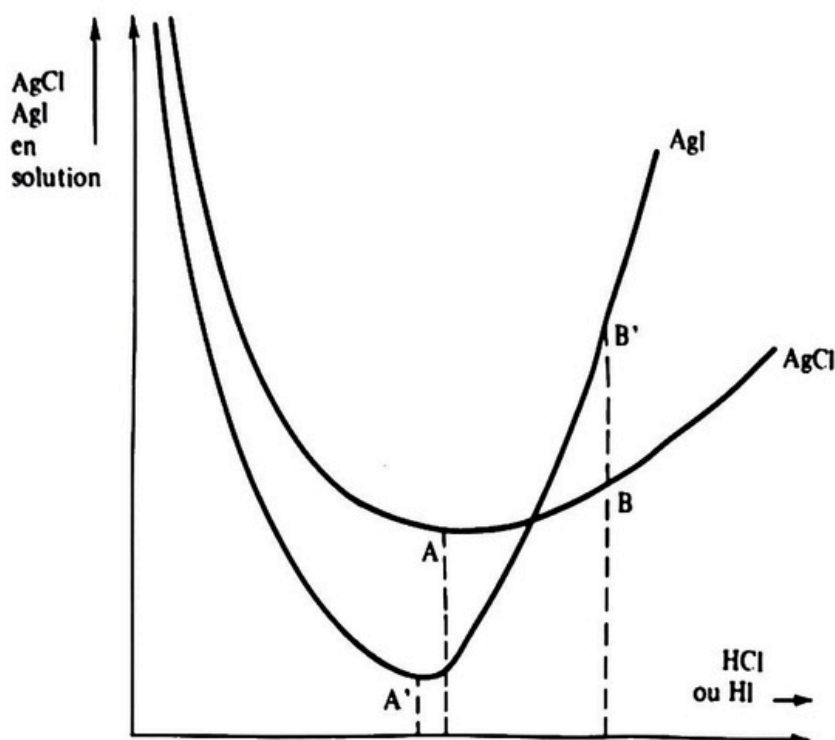
A titre d'exemple, une solution saturée de chlorure d'argent contient 1,54 mg (1540 μg) de sel par litre. L'addition de 1 cm³ d'acide chlorhydrique normal entraîne une nouvelle précipitation. La solution ne contient plus alors que 0,015 mg (15 μg) par litre.

2. Possibilité d'un rôle dissolvant d'un large excès par formation de complexes. — Ce n'est donc pas un cas général. Mais dans celui du chlorure d'argent pris comme exemple, on constate expérimentalement que l'addition d'acide chlorhydrique par exemple, à une solution de chlorure d'argent en équilibre avec le précipité, si elle provoque au début une amélioration de la précipitation, entraîne ensuite une certaine redissolution du précipité. Il y a en effet formation d'un complexe argento-chlorhydrique :



Un grand excès de réactif précipitant peut donc réduire la précipitation et exercer un *effet de redissolution*.

En conclusion, il existe une quantité optimale de réactif précipitant à ajouter en excès, qui correspond à un minimum de solubilité du précipité. Ce fait apparaît nettement sur la courbe de solubilité d'un composé peu soluble en fonction de la quantité d'électrolyte homoionique ajoutée.


 FIGURE 43. — Courbes de précipitation de AgCl et AgI .

La courbe présente un minimum correspondant à la quantité optimale de réactif précipitant.

L'examen des courbes relatives à plusieurs composés peu solubles d'un même ion permet de choisir celui des réactifs précipitants qui permet d'obtenir, compte tenu des possibilités techniques, le meilleur dosage. C'est ainsi que d'après la figure 43, la précipitation de l'ion argentique sous forme de chlorure présente moins de risque d'erreur que sous forme d'iodure, bien que ce dernier soit le plus insoluble et que, par conséquent, la variation de $p\text{Ag}$ soit plus importante au voisinage du point d'équivalence dans ce dernier cas.

3. — SOLUBILITE DANS LES SOLUTIONS D'ELECTROLYTES HETEROIONIQUES

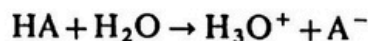
Ce sont donc des solutions contenant des ions différents de ceux qui constituent le précipité. Trois cas sont à envisager.

1) L'électrolyte hétéroionique est un acide. — Un acide exerce un effet dissolvant sur un sel peu soluble si l'anion de ce sel est la base conjuguée d'un acide plus faible que le premier. C'est le résultat du déplacement mutuel des acides qui a été envisagé précédemment.

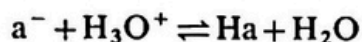
Si le sel peu soluble est BH^+a^- , une partie se dissout et il y a en solution des ions BH^+ et a^- en concentrations telles que :

$$|BH^+||a^-| = s$$

Lorsque l'on ajoute un acide HA fort :



La base a^- en solution réagit avec H_3O^+ pour donner l'acide :



Il en résulte une diminution de la concentration $|a^-|$; le produit ionique tend à devenir inférieur à s . Comme il y a un excès de BH^+a^- précipité, une partie de ce dernier se dissout pour maintenir la constance de s .

Si la différence de force des deux acides et la quantité d'acide le plus fort ajoutée sont suffisantes, la redissolution est totale. C'est le cas de l'oxalate de calcium $Ca(COO)_2$ qui est insoluble dans l'eau ; l'addition d'acide acétique n'entraîne pas de réaction sensible, cet acide étant faible ($pK = 4,74$). Les pK de l'acide oxalique sont $pK_1 = 1,2$ et $pK_2 = 4,3$.

Par contre, l'apport d'acide chlorhydrique provoque une redissolution immédiate.

Plus la différence de force entre les deux acides est faible, moins le phénomène est sensible. Il existe même lorsqu'il s'agit de sulfate de baryum en suspension dans une solution chlorhydrique normale. Dans ce cas, la solubilité est 80 fois plus grande que dans l'eau, cependant elle reste très faible, ce qui permet de rendre très sélective la précipitation des sulfates par le baryum.

2) L'électrolyte hétéroionique est un sel qui peut réagir avec l'un des ions du précipité. — a) Possibilité de formation d'un autre composé peu soluble. **Déplacement mutuel des agents précipitants.** — Soit s_1 le produit de solubilité du composé peu soluble BA_1 initialement présent dans le milieu :

$$|B^+||A_1^-| = s_1 \quad (1)$$

s_2 le produit de solubilité d'un 2ème composé peu soluble BA_2 susceptible de se former par réaction de l'un des ions du précipité (B^+) avec un ion du sel soluble (A_2^-) :

$$|B^+||A_2^-| = s_2 \quad (2)$$

Le comportement du mélange dépend des valeurs comparées de s_1 et s_2 .

En effet, dans la solution se trouvent en présence des ions A_1^- , A_2^- , B^+ et évidemment le cation associé initialement à A_2^- .

Les deux produits de solubilité vont donc devoir être respectés simultanément.

La concentration $|B^+|$ provenant de la dissolution partielle de BA_1 doit être compatible avec le respect de s_2 .

En effet, si la concentration $|A_2^-|$ est telle que le produit ionique $|B^+||A_2^-| < s_2$ rien ne se passe. Mais dans le cas contraire, il y a précipitation de BA_2 . Il en résulte une baisse de la concentration $|B^+|$ dans la solution. Corrélativement, le produit ionique $|B^+||A_1^-|$ devient inférieur à s_1 et ceci entraîne une redissolution de BA_1 pour ramener le produit ionique à sa valeur maximale s_1 . Il y a donc dans le précipité, déplacement plus ou moins important de A_1^- et remplacement par A_2^- .

L'importance du phénomène dépend de la concentration en sel ajouté mais aussi et surtout de la valeur de s_1 et s_2 . En effet, si $s_2 > s_1$ le deuxième composé susceptible de précipiter ne le fera que pour des concentrations relativement grandes de A_2^- .

Mais si $s_2 < s_1$, le composé susceptible de se former est moins soluble que le composé initial, il précipite donc même pour des concentrations très faibles en électrolyte hétéroionique ajouté. Le déplacement risque d'être important, mais il est à noter qu'il ne s'agit pas d'un phénomène instantané et que la réaction, s'opérant en phase hétérogène, est lente. Un exemple classique en sera donné lors de l'étude de la méthode de dosage des chlorures de Charpentier-Volhard.

b) Possibilité de formation d'un complexe entre le sel et l'un des ions du précipité. — Ici encore tout dépend de la concentration du sel complexant, du produit de solubilité du sel peu soluble et de la constante de stabilité du complexe susceptible de se former. C'est ainsi que le sulfate ou le carbonate de calcium se dissolvent lentement en présence d'une quantité suffisante de complexon et que ce dernier réactif empêche la précipitation de ces sels peu solubles.

3) L'électrolyte est un sel sans action sur les ions du précipité. — L'expérience montre que les solubilités sont affectées par les sels hétéroioniques selon des sens différents. Ceci résulte du fait que la loi d'action de masse doit être exprimée, non en fonction des concentrations, mais des activités. L'erreur devient appréciable lorsque l'on ne peut plus confondre concentrations et activités. Dans ce cas, il faut écrire, pour un composé peu soluble AB :

$$|A^-| \cdot \gamma_A \cdot |B^+| \cdot \gamma_B = s$$

(γ_A et γ_B sont les coefficients d'activités relatifs à A^- et B^+).

La valeur maximale, compatible avec la non précipitation, que peut prendre le produit ionique est donc :

$$|A^-| \cdot |B^+| = \frac{s}{\gamma_A \cdot \gamma_B}$$

Dans le cas où γ_A et γ_B sont inférieurs à l'unité (cas général des solutions relativement peu concentrées), il en résulte que l'on a :

$$|A^-| \cdot |B^+| > s$$

donc que la solubilité du composé peu soluble AB est augmentée.

Cette influence exercée par les sels hétéroioniques est appelée « effet de sel ».

4. — PRECIPITATION FRACTIONNEE

Si une solution contient plusieurs ions susceptibles de donner un précipité avec un même antagoniste, les sels insolubles ne vont pas se former en même temps mais successivement en raison des différences des produits de solubilité.

1) Les différents ions précipitant ont des charges identiques. — Un exemple classique est celui de la précipitation des trois halogénures d'argent : iodures, bromures et chlorures, lorsqu'une solution de nitrate d'argent est ajoutée peu-à-peu à une solution contenant les trois anions à des concentrations voisines.

Les produits de solubilité ont été indiqués précédemment (Tableau 17) et l'on constate que le plus petit est celui de l'iodure d'argent AgI :

$$|\text{Ag}^+||\text{I}^-| = 4,5 \times 10^{-17}.$$

La concentration maximale en ion argentique compatible avec l'absence de précipitation peut être déduite de la concentration en iodure :

$$|\text{Ag}^+| = \frac{s_{\text{AgI}}}{|\text{I}^-|} = \frac{4,5 \times 10^{-17}}{|\text{I}^-|}$$

Dès que cette valeur est dépassée, l'iodure d'argent commence à précipiter. Si l'on reporte cette valeur dans le produit de solubilité du bromure d'argent, $|\text{Ag}^+||\text{Br}^-| = 5 \times 10^{-13}$ on obtient :

$$\frac{4,5 \times 10^{-17}}{|\text{I}^-|} \times |\text{Br}^-| = 5 \times 10^{-13}$$

soit

$$\frac{|\text{Br}^-|}{|\text{I}^-|} \simeq 10^4$$

Pour que le bromure d'argent précipite en même temps que l'iodure, il faudrait que la concentration en bromure soit 10.000 plus forte que celle en iodure. Dans le cas contraire, seul le produit de solubilité s_{AgI} est atteint et donc seul l'iodure d'argent précipite.

Au fur et à mesure de la précipitation, la concentration en iodure diminue et donc la concentration en argent augmente de plus en plus rapidement jusqu'à atteindre la valeur à partir de laquelle les bromures commencent à précipiter :

$$|\text{Ag}^+| = \frac{s_{\text{AgBr}}}{|\text{Br}^-|} = \frac{5 \times 10^{-13}}{|\text{Br}^-|}$$

La concentration résiduelle en iodure est toujours 10.000 fois plus faible que celle des bromures, et donc pratiquement négligeable devant cette dernière.

Le même raisonnement appliqué aux chlorures montre que ceux-ci précipitent seulement lorsque :

$$|Ag^+| = \frac{s_{AgCl}}{|Cl^-|} = \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{|Cl^-|}$$

Cette concentration en ion argentique n'est atteinte que pour une concentration en bromures faible devant celle des chlorures :

$$|Br^-| \times \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{|Cl^-|} = 5 \times 10^{-13}$$

soit

$$\frac{|Br^-|}{|Cl^-|} = \frac{5}{1,8} \cdot 10^{-3}$$

Si l'on enregistre la courbe de pAg en fonction du volume de solution de nitrate d'argent ajoutée, on observe trois vagues successives correspondant à la précipitation des iodures, puis des bromures et enfin des chlorures. Cette observation est à la base du dosage sélectif des trois halogénures par potentiométrie (Voir p. 175).

2) Les différents ions précipitant ont des charges différentes. – La simple comparaison des produits de solubilité est ici insuffisante pour prévoir les réactions.

Un exemple connu est celui de l'action d'une solution de nitrate d'argent sur une solution contenant un mélange de chromate et de chlorure. Le produit de solubilité du chromate d'argent est de $1,3 \times 10^{-12}$ alors que celui du chlorure d'argent est de $1,8 \times 10^{-10}$. Or c'est le chlorure d'argent qui précipite en premier et non le chromate. En effet, le chromate d'argent a pour formule Ag_2CrO_4 . Son produit de solubilité est donc :

$$|Ag^+|^2 \times |CrO_4^{2-}| = 1,3 \times 10^{-12}$$

La concentration en ion argentique nécessaire pour permettre un début de précipitation est de :

$$|Ag^+| = \frac{\sqrt{1,3 \times 10^{-12}}}{\sqrt{|CrO_4^{2-}|}}$$

donc pour une solution de chromate 0,01 N :

$$|Ag^+| \simeq 10^{-5}$$

Pour une solution de chlorure de même concentration :

$$|Ag^+| = 1,8 \cdot 10^{-8}$$

Il faut donc une concentration beaucoup plus grande en ion argentique pour précipiter le chromate que le chlorure. Cette observation est à la base de l'emploi des chromates comme indicateur en argentométrie (méthode de Mohr).

3) Précipitation fractionnée en fonction du pH. – Dans le cas de la précipitation par un anion dérivé d'acide faible, il est possible de diminuer la concentration du réactif précipitant par recul d'ionisation et ainsi d'éviter d'atteindre le produit de solubilité de certains sels. Ainsi les ions sulfure en milieu acide subissent une remolarisation



La concentration $[\text{S}^{2-}]$ diminue donc avec l'acidité du milieu. Il est ainsi possible de se placer à un pH tel que, pour des solutions contenant des concentrations voisines de divers ions, par exemple Hg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , le produit ionique n'atteigne pas le produit de solubilité, si celui-ci est suffisamment grand. Ainsi les ions mercuriques et cuivriques peuvent-ils être précipités sélectivement à l'exclusion des ions zinciques et cobalteux. Ceci permet des séparations bien connues en analyse qualitative.

5. — SURCHARGE DES PRECIPITES

Les influences que nous venons d'étudier conduisent à des erreurs par défaut, par suite de la solubilisation des précipités. D'autres facteurs, à l'inverse, sont responsables d'erreurs par excès ; ils conduisent à une surcharge des précipités, par occlusion ou par adsorption.

L'occlusion résulte de l'« emprisonnement » par le précipité de sels présents dans la solution. Ce phénomène peut se produire lorsque le précipité résultant de l'échange d'ions se forme trop rapidement.

L'adsorption est une contamination qui se produit en surface du précipité. Ce sont les ions présents dans la solution qui peuvent ainsi s'adsorber sur le précipité. Il importe donc de procéder à des lavages soigneux et répétés, bien que, fréquemment, ces derniers n'éliminent que difficilement les ions adsorbés. Cependant l'adsorption n'est pas toujours une gêne ; elle est même utilisée pratiquement pour permettre l'indication du point d'équivalence dans la méthode de Fajans.

6. — ARGENTOMETRIE

Applications analytiques de la précipitation. — Elle trouve de nombreuses applications pratiques, tant en analyse qualitative qu'en analyse quantitative.

Dans ce dernier domaine, on peut ainsi doser un ion présent dans une solution en l'engageant dans un précipité qui est recueilli et pesé : c'est l'analyse gravimétrique. Mais on peut également réaliser la précipitation en ajoutant une solution titrée contenant l'ion provoquant la précipitation : on met ainsi en oeuvre des méthodes titrimétriques. Les plus utilisées sont les méthodes argentométriques qui utilisent le pouvoir précipitant de l'ion argentique vis-à-vis de différents anions.

Rappel sur les sels d'argent peu solubles. — Un nombre relativement grand d'anions précipitent avec les ions argentiques.

1) **Sels insolubles en milieu acide.** — Certains anions dérivés d'acides forts n'ont aucun caractère basique et leurs sels précipités ne peuvent donc subir de redissolution en milieu acide fort.

L'acide nitrique qui donne un sel d'argent très soluble est préféré pour cette raison aux autres acides pour abaisser le pH, et rendre sélective la précipitation des halogénures (à l'exception des fluorures) et des thiocyanates.

2) **Sels insolubles en milieu neutre.** — A la différence des précédents, ils sont redissous plus ou moins totalement en milieu nitrique. C'est le cas du cyanure et du sulfure solubles en milieu acide concentré, de l'oxalate et du chromate solubles même en milieu acide dilué. De nombreux composés organiques sont également dans ce cas (barbituriques).

3) **Sels assez peu solubles dans l'eau mais présentant une solubilité trop grande pour que le dosage par précipitation leur soit applicable.** — Ces sels sont gênants car ils risquent de surcharger les précipités formés par les anions cités précédemment. Ils sont toutefois généralement redissous en milieu acide et ne perturbent plus dans ces conditions le dosage des halogénures et thiocyanates. Ce sont les arséniate, phosphate, sulfate, sulfite, borate, carbonate, fluorure etc....

Étalons. — Les étalons utilisables sont nombreux.

Nitrate d'argent. — $M = 169,89$. Le sel est très pur (99,9%). Il est stable et il suffit de le sécher sous vide en présence de déshydratant avant usage.

Argent métallique. — $M = 107,87$. Ce métal est également obtenu très pur. Il suffit de le dissoudre dans l'acide nitrique et l'eau.

Halogénures. — Comme cela a été indiqué à propos de la mercurimétrie, beaucoup de sels halogénés sont des étalons : ainsi les chlorures de sodium ($M = 58,45$) et de potassium ($M = 74,55$) ou le bromure de potassium ($M = 119,01$) peuvent être obtenus très purs.

Ils permettent de vérifier éventuellement le titre de la solution titrée de nitrate d'argent.

Solutions titrées. — Solution de nitrate d'argent 0,1 N. — L'élément actif étant l'ion Ag^+ , la solution normale met en oeuvre un ion-gramme par litre. En réalité, le nitrate d'argent n'est pas suffisamment soluble pour préparer des solutions normales. Aussi utilise-t-on une solution décimale contenant donc 16,989 g de nitrate d'argent pur par litre.

Solution de thiocyanate (d'ammonium, de sodium ou de potassium) 0,1 N. — Ces sels peuvent être obtenus à un haut degré de pureté, malheureusement ils sont très hygroscopiques. Il est donc nécessaire de préparer une solution de titre approximatif et un peu supérieur au titre désiré et de la doser ensuite par une solution de nitrate d'argent étalon. Il est possible alors, soit de diluer la solution pour la rendre exactement décimale, soit plus fréquemment de tenir compte du titre dans les dosages ultérieurs.

Méthodes de dosage. — Argentométrie en milieu sensiblement neutre. —

1) MÉTHODE DE MOHR. — La méthode la plus simple consiste à ajouter à la solution d'halogénure à doser, la solution de nitrate d'argent, en agitant soigneusement après chaque addition. Le dosage est terminé lorsque l'addition d'une goutte de solution argentique n'entraîne aucune apparition de précipité. Cette méthode mise au point par Gay-Lussac est longue et peu précise et n'a qu'un intérêt historique.

Indicateur. — Afin de déterminer plus aisément le point d'équivalence, Mohr a proposé d'ajouter comme indicateur une solution de chromate neutre de potassium. Le chromate peut jouer ce rôle d'indicateur car, comme cela a été vu précédemment, il ne donne un précipité de chromate d'argent rouge brique qu'en présence d'une concentration en ion argent supérieure à celle qui est nécessaire pour précipiter les chlorures.

Le dosage doit donc s'effectuer en ajoutant peu-à-peu la solution de nitrate d'argent à la solution initiale de chlorure additionnée d'un peu de solution de chromate.

Le choix du pH est important. En effet, à pH inférieur à 6, le chromate d'argent, sel d'acide faible, se dissout ; d'autre part, à pH supérieur à 10,5, l'oxyde d'argent Ag_2O brun se forme préférentiellement en raison de sa plus grande insolubilité.

Concentration en indicateur. — Pour obtenir le virage juste au point d'équivalence, il faut que la concentration $|\text{Ag}^+|$ dans l'équation du produit de solubilité du chlorure d'argent soit égale à $|\text{Ag}^+| = \sqrt{s_{\text{AgCl}}} \approx 10^{-5}$.

Donc, la concentration en chromate doit être :

$$|\text{CrO}_4^{2-}| \times (10^{-5})^2 \approx 10^{-12} \quad \text{soit} \quad |\text{CrO}_4^{2-}| \approx 10^{-2}$$

En réalité, cette concentration 0,01 M est beaucoup trop grande pour permettre l'observation convenable du virage. La concentration optimale est 0,003 M. L'erreur ainsi introduite est négligeable si les solutions d'halogénure, ne sont pas trop diluées (solutions 0,1 N).

Utilisation et limites. — La méthode de Mohr permet le dosage des chlorures et bromures. Les iodures ne sont pas dosables d'une façon précise en raison du caractère très adsorbant de l'iodure d'argent et de sa coloration jaune.

Les cyanures, dont les solutions ont un pH très élevé, ne sont pas non plus justiciables de cette méthode.

Un certain nombre d'ions qui donnent des sels d'argent peu solubles en milieu neutre peuvent interférer ; ils ont été indiqués précédemment.

Les cations qui précipitent les ions chromates doivent être éliminés avant le dosage, par exemple les ions plomb et baryum sont éliminés à l'état de sulfates.

Les solutions acides doivent être neutralisées, par action de carbonate de calcium, filtration de l'excès et élimination de l'anhydride carbonique par ébullition.

2) MÉTHODE DE DOSAGE DES IODURES (PHARMACOPÉE FRANÇAISE IX^e édition). On introduit dans la solution d'iode à doser quelques gouttes de dilution d'empois d'amidon et de solution alcoolique d'iode. Une molécule d'iode forme avec un ion iodure, un ion complexe periodure $[I_3]^-$ selon $I_2 + I^- \rightleftharpoons [I_3]^-$:

$$K_s = \frac{|I_3^-|}{|I_2| |I^-|}$$

Cet ion periodure donne avec l'amidon une coloration bleue intense, utilisée également comme indicateur en iodométrie. Lorsque, par addition de solution de nitrate d'argent, on atteint le point d'équivalence, étant donnée la valeur du produit de solubilité de l'iodure d'argent, l'iodure est chassé du complexe et précipite. Il en résulte une décoloration du milieu.

3) MÉTHODE DE FAJANS. — Dans ce cas, l'adsorption qui entraînait des difficultés parfois insurmontables dans la méthode de Mohr est non seulement utile mais nécessaire.

Tous les halogénures d'argent ont un certain pouvoir adsorbant, qui augmente du chlorure au bromure et à l'iodure.

L'adsorption consiste en la fixation d'ions par le précipité d'halogénure d'argent, Mais cette fixation ne se fait pas d'une façon aléatoire : ce sont les ions (anions ou cations) qui donneraient les sels les moins solubles avec l'un des ions constituant le précipité qui sont le plus adsorbés. Ainsi, lors du dosage d'un halogénure par le nitrate d'argent, avant le point d'équivalence, les grains de précipité baignent dans une solution contenant un excès d'ions halogénure. Ce sont donc ces ions qui s'adsorbent préférentiellement, sur le précipité qui de ce fait prend une charge négative. Ces charges repoussent les autres anions

et n'attirent que très peu les cations dont les halogénures sont solubles (H^+ , Na^+ , K^+ etc...).

Dès que le point d'équivalence est dépassé, le précipité est au contraire au contact d'une solution contenant un excès d'ions argentiques ; ce sont alors ces ions Ag^+ qui s'adsorbent et le précipité chargé attire d'autres anions pour peu que ceux-ci soient susceptibles de former des sels d'argent relativement peu solubles ; c'est le cas des anions colorés de la fluoresceine (Fig. 44) ou de ses dérivés bromé (éosine) ou chloré (dichlorofluoresceine).

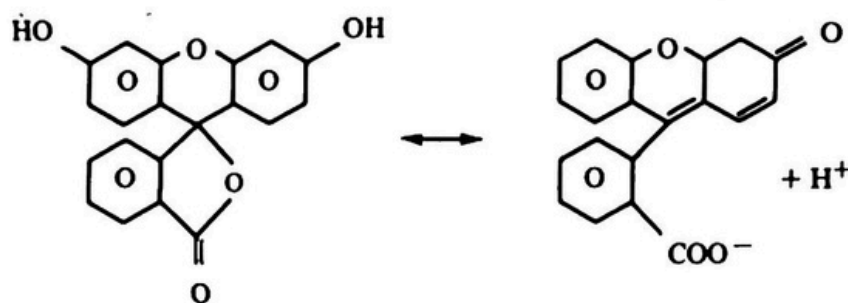


FIGURE 44

Avant le point d'équivalence, le colorant de même charge que le précipité est repoussé par ce dernier et reste en solution, à laquelle il confère une coloration jaune rosée fluorescente.

Dès que le point d'équivalence est dépassé, l'anion coloré est attiré par le précipité qui est alors chargé positivement par adsorption d'ions argentiques. En effet, les fluoresceinates d'argent sont beaucoup plus faiblement solubles que le nitrate d'argent. L'adsorption secondaire de l'anion coloré sur le précipité se traduit par un changement de couleur, la suspension devient rose mauve intense.

Indicateurs utilisés. — Ce sont :

— l'*éosine* pour le dosage des ions iodure, bromure et cyanure à l'exclusion des chlorures ;

— la *fluoresceine* et la *dichlorofluoresceine* pour les bromures, iodures, chlorures et thiocyanates. En changeant d'indicateur, il est donc possible de doser un mélange de chlorure et d'un autre halogénure : bromure ou iodure.

REMARQUE. — En général, on utilise un milieu rendu très faiblement acide par addition de petites quantités d'acide acétique qui favorise l'adsorption du colorant.

Argentométrie en milieu acide. — En opérant en milieu acide fort (nitrique), on rend plus sélective la précipitation par les ions argentiques : il est possible de doser les chlorures, les bromures, les iodures, les thiocyanates et éventuellement les cyanures en présence d'autres ions, gênant en milieu neutre ; malheureusement, si dans le cas des thiocyanates, on peut trouver un indicateur, il

n'en est pas de même dans celui des halogénures, ce qui impose une méthode par retour.

MÉTHODE DE DOSAGE DES THIOCYANATES. — L'ion thiocyanique donne d'une part un sel d'argent très insoluble et d'autre part des complexes avec les ions ferriques : $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{(n-3)-}$ fortement coloré en rouge et notamment $[\text{Fe}(\text{SCN})_4]^-$. Il y a donc compétition entre les ions argentiques et ferriques vis-à-vis du thiocyanate :

$$|\text{Ag}^+| |\text{SCN}| = s = 10^{-12} \quad \text{d'où} \quad |\text{SCN}^-| = \frac{s}{|\text{Ag}^+|} \quad (1)$$

$$\frac{|\text{Fe}(\text{SCN})_4^-|}{|\text{Fe}^{3+}| |\text{SCN}|^4} = K_s \quad \text{d'où} \quad |\text{SCN}| = \sqrt[4]{\frac{|\text{Fe}(\text{SCN})_4^-|}{K_s |\text{Fe}^{3+}|}} \quad (2)$$

La concentration en ion thiocyanate calculée dans (1) est plus faible que celle obtenue dans (2). Donc, en présence d'un mélange des deux cations et d'un défaut d'ion thiocyanate, c'est le thiocyanate d'argent qui précipite avant que ne se forme le complexe coloré. Il faut donc dans un dosage utilisant les sels ferriques comme indicateurs, que l'ion thiocyanique soit toujours en défaut par rapport aux ions argent. On introduit donc peu à peu la solution thiocyanique dans une solution d'ions argentiques et ferriques.

Lorsque le point d'équivalence est atteint :

$$|\text{SCN}^-| = \sqrt{s} = 10^{-6}$$

L'addition d'une nouvelle quantité de solution thiocyanique élève la concentration jusqu'au seuil de formation du complexe ferrique rouge.

Pour obtenir un virage lisible dès la première goutte d'excès, le sel ferrique doit être aussi peu coloré que possible pour éviter de confondre la coloration propre des ions ferriques et celle du complexe. On utilise l'alun de fer ammoniacal ou sulfate de fer et d'ammonium, très peu coloré en milieu nitrique. L'intérêt de ce dosage ne réside pas tant dans la détermination des thiocyanates peu répandus, que dans le dosage par retour des halogénures ou d'autres ions donnant des composés argentiques insolubles.

MÉTHODE DE CHARPENTIER VOLHARD. — Cette méthode par retour est nécessaire en raison de l'absence d'indicateur en milieu acide pour les halogénures. Elle s'effectue donc en deux temps :

— précipitation du dérivé argentique insoluble par un excès de solution de nitrate d'argent titrée ;

— dosage de l'excès d'ions argentiques par une solution titrée de thiocyanate en présence d'alun de fer ammoniacal et en milieu nitrique, comme dans le dosage direct des thiocyanates.

Précision de la méthode. — L'erreur au virage est difficile à déterminer et varie suivant le sel à doser :

— elle dépend de l'adsorption des ions argentiques sur le précipité d'où une erreur par excès que l'on peut éviter en partie en opérant en solution relativement diluée et sous bonne agitation ;

— mais il faut tenir compte également de la différence de solubilité entre l'halogénure d'argent et le thiocyanate d'argent.

Comme cela a été indiqué précédemment, si $s_{\text{AgSCN}} > s_{\text{AgX}}$ il n'y a pas de risque d'erreur : c'est le cas des iodures et des bromures. Si $s_{\text{AgSCN}} < s_{\text{AgX}}$ il y a risque de déplacement de l'halogénure précipité par les ions thiocyanate en excès qui entraîne une erreur par défaut. C'est le cas des chlorures, puisque le produit de solubilité du thiocyanate est 100 fois plus faible que celui du chlorure. ♥

Pour éviter cette erreur, il est très souhaitable d'éliminer le chlorure d'argent par filtration. En raison de la difficulté de réaliser une filtration quantitative, on pratique généralement le dosage sur un volume aliquote de filtrat en tenant compte de ce fait dans les calculs. Il peut être possible d'obtenir un virage sans filtration, en agglomérant le précipité par ébullition ou par addition de produits organiques (éther, nitrobenzène) ou en opérant très vite. Il faut alors savoir que le virage au rose ne dure que environ une demi-minute puisqu'il y a ensuite déplacement des chlorures par les thiocyanates.

Applications — Extension. — Le dosage des chlorures et bromures s'effectuent sans difficulté en opérant la précipitation en milieu nitrique.

Le dosage des iodures présente deux difficultés : l'adsorption considérable de l'iodure d'argent et surtout l'action oxydante de l'acide nitrique sur les iodures. Il est donc préférable, pour éviter ce dernier inconvénient, de précipiter en milieu neutre et d'ajouter seulement ensuite l'acide nitrique.

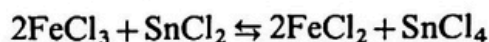
La méthode peut être étendue à des composés donnant des sels d'argent insolubles en milieu neutre ou même ammoniacal : méthylarsinate, barbituriques, caféine. Il suffit après précipitation, de filtrer et de n'ajouter l'acide nitrique au filtrat qu'avant dosage par le thiocyanate.

Méthodes potentiométriques. — Elles évitent les difficultés dûes aux indicateurs et permettent par exemple le dosage simultané de plusieurs halogénures. Elles seront développées dans le chapitre traitant de la potentiométrie (voir page 172).

REACTIONS D'OXYDO-REDUCTION

1. — OXYDO-REDUCTION

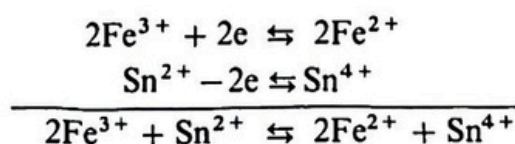
Généralités. — Une réaction d'oxydo-réduction correspond à un échange d'électrons entre deux composés : l'un cède un ou plusieurs électrons et l'autre les accepte. Par exemple, par addition d'une solution de chlorure ferrique à une solution de chlorure stanneux, il apparaît du chlorure ferreux et du chlorure stannique, selon la réaction d'équilibre :



Pour chaque atome-gramme de fer ferrique (55,85 g) réduit, 96.493 coulombs sont mis en jeu (1 Faraday) et pour chaque atome gramme d'étain stanneux (118,70 g) oxydé, (2×96.493) coulombs (2 Faradays).

Simultanément, les ions ferriques Fe^{3+} sont réduits en ions ferreux Fe^{2+} en gagnant des électrons (diminution de charge positive) et les ions stanneux Sn^{2+} sont oxydés en ions stanniques Sn^{4+} en perdant des électrons (augmentation de charge positive).

La charge des ions chlorure Cl^- ne varie pas au cours de la réaction ; ceux-ci ne participent pas à la réaction d'oxydo-réduction, ils peuvent être négligés. Il est alors légitime de considérer la réaction (1) dans son ensemble comme la somme des deux réactions simultanées :



L'oxydation correspond à une perte d'électrons, la réduction correspond à un gain d'électrons. Un réducteur est susceptible de céder des électrons à un oxydant qui est capable d'accepter ceux-ci.

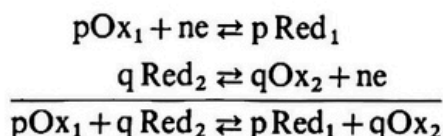
Il n'est donc pas possible de concevoir d'oxydation sans réduction simultanée et tout électron gagné par l'oxydant est perdu par le réducteur : il n'existe pas d'oxydation sans réduction concomitante et pas de réduction sans oxydation concomitante.

Réducteur et oxydant peuvent être soit deux composés chimiques (réaction chimique), soit un composé chimique et une électrode dont le potentiel est convenablement choisi (réaction électrochimique). Selon la valeur du potentiel de l'électrode, celle-ci pourra soit céder des électrons et réduire le composé chimique, soit capter les électrons et oxyder le composé chimique. Pratiquement, il est possible d'illustrer ces remarques en réalisant le montage suivant :

Deux récipients sont remplis l'un, d'une solution aqueuse de chlorure stanneux et l'autre, d'une solution de chlorure ferrique ; ils sont reliés par un pont conducteur constitué d'une solution de chlorure de potassium gélifiée par l'agar-agar. Dans chacun des récipients plonge une électrode de platine (électrode inattaquable). Les deux électrodes sont reliées par un voltmètre. Une différence de potentiel apparaît, traduisant le fait que la solution stanneuse a tendance à fournir des électrons à la solution ferrique. Le courant passe jusqu'à l'établissement d'un équilibre qui est fonction de la nature de chacune des solutions contenant ces composés antagonistes.

On est ainsi amené à considérer des « couples oxydo-réducteurs » ou « couples redox », associant la forme oxydée et la forme réduite : le passage de la forme oxydée à la forme réduite correspond à un échange d'électrons.

Sous sa forme la plus générale, une réaction d'oxydo-réduction peut donc être représentée pour les couples 1 et 2 par le schéma :



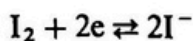
Ce schéma traduit la « compétition » qui s'exerce vis-à-vis de l'électron (ou des électrons) entre les deux formes oxydées des couples 1 et 2 en présence. Le corps le plus oxydant sera celui qui fixe le plus facilement l'électron.

Normalité des solutions. – Une réaction d'oxydo-réduction correspondant à un transfert d'électrons, le pouvoir oxydant ou réducteur d'un composé est exprimé en fonction de la quantité d'électrons que ce composé pourra accepter ou libérer. En faisant intervenir la notion d'électron-gramme,* on peut donner la définition suivante d'une solution normale : une solution normale en oxydo-réductimétrie est une solution susceptible de mettre en jeu 1 électron-gramme par litre. Mais l'équivalent peut être aussi défini par rapport à l'atome d'hydrogène ou au demi-atome d'oxygène qui sont susceptibles de mettre en jeu 1 électron. Dans ces conditions, l'équivalent d'une substance oxydante est le poids de cette substance qui est pour une réaction déterminée, susceptible de réagir avec 1,008 g d'hydrogène ou qui est susceptible de mettre en jeu 8,000 g d'oxygène. Parallèlement, l'équivalent d'une substance réductrice est le poids

* L'électron-gramme correspond à la fraction de molécule cédant ou captant un électron, exprimée en grammes.

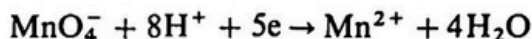
de cette substance qui est susceptible pour une réaction déterminée, de réagir avec 8,000 g d'oxygène ou qui est susceptible de mettre en jeu 1,008 g d'hydrogène.

Exemples. — La solution d'iode est oxydante ; la molécule d'iode fixe 2 électrons en donnant naissance à 2 ions iodure :



L'équivalent est donc l'atome-gramme d'iode (126,9 g) et une solution 0,100 N contient 12,69 g d'iode par litre.

La solution de permanganate de potassium est oxydante en milieu acide, un ion permanganate se réduit à l'état d'ion manganoux mettant en jeu 5 électrons :

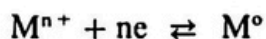


L'équivalent pour le permanganate de potassium KMnO_4 est donc égal dans ce milieu au cinquième de la molécule gramme soit :

$$\frac{158,03}{5} = 31,606 \text{ g}$$

Une solution 0,100 N contient 3,1606 g de permanganate de potassium par litre.

Potentiel redox. — Lorsqu'une électrode d'un métal plonge dans une solution d'un sel de ce métal, c'est-à-dire qu'un métal est en présence des ions correspondants, il s'établit un équilibre qui est schématisé par la relation :



M^0 étant un métal susceptible de donner des ions M^{n+} , il y a échange d'électrons entre les ions et le métal. Les ions métalliques viennent se décharger sur l'électrode avec dépôt du métal et l'électrode tend à prendre un potentiel positif.

Inversement, des atomes de métal provenant de cette électrode passent en solution sous forme d'ions M^{n+} ce qui implique l'abandon d'électrons qui tendent à charger l'électrode négativement.

Nous sommes donc en présence de deux réactions inverses dont une est plus intense que l'autre ; de ce fait, un équilibre s'établit et l'électrode prend un « potentiel d'équilibre » positif ou négatif E . La valeur de celui-ci est donné par l'équation de Nernst :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \text{Log } a$$

où

R = constante des gaz parfaits

T = température absolue

F = Faraday

n = nombre d'électrons mis en jeu

a = activité des ions M^{n+} dans la solution E_0 = constante dépendant du métal

Si la solution est suffisamment diluée, activité et concentration peuvent être confondues.

En remplaçant R et F par leur valeur et en convertissant les logarithmes neperiens en logarithmes décimaux (en multipliant par 2,3026), à la température de 25°C (soit $T = 273^\circ + 25^\circ = 298^\circ \text{ K}$), l'équation de Nernst devient :

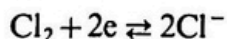
$$E = E_0 + \frac{0,0001983 \times 298 \log|M^{n+}|}{n}$$

$$E = E_0 + \frac{0,0591 \log|M^{n+}|}{n}$$

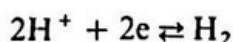
Lorsque la concentration (ou l'activité) est égale à l'unité, le potentiel pris par l'électrode est égal à la constante E_0 . Cette dernière est appelée potentiel normal du système redox constitué par le métal et son ion correspondant M^0/M^{n+} . Ainsi ionisation et oxydo-réduction sont étroitement liées ; l'ion M^{n+} est la forme oxydée de l'élément M^0 , si l'on considère la réaction :



De même pour les métalloïdes, la forme ionisée est la forme réduite et l'élément correspond à la forme oxydée :



Cette conception générale s'applique au proton qui n'est que la forme oxydée de l'élément hydrogène :



L'électrode d'hydrogène, constituée par une électrode de platine platinée saturée de gaz hydrogène, plongeant dans une solution de proton d'activité égale à 1 prend un potentiel donné par l'expression générale :

$$E = E_0 + 0,059 \log|\text{H}^+|$$

Par convention, ce potentiel E_0 est égal à 0,00 volt et les potentiels des autres systèmes sont définis par rapport à celui de cette électrode. Il est alors possible de classer les différents systèmes constitués par le métal et l'ion correspondant en fonction de leurs potentiels normaux (Tableau 18). Plus le potentiel est bas, plus le métal a tendance à fournir des ions et donc à passer en solution. Par exemple, le sodium très réducteur réagit violemment avec l'eau en donnant des ions Na^+ .

TABLEAU 18. — Quelques potentiels normaux

	E_o (volts)
$\text{Li}^+ + e \rightleftharpoons \text{Li}^o$	-3,03
$\text{K}^+ + e \rightleftharpoons \text{K}^o$	-2,92
$\text{Na}^+ + e \rightleftharpoons \text{Na}^o$	-2,70
$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}^o$	-0,76
$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}^o$	-0,44
$\text{Cr}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0,41
$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}^o$	-0,14
$2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,000
$\text{Sn}^{4+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+0,14
$\text{Bi}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Bi}^o$	+0,23
$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}^o$	+0,34
$\text{I}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+0,5345
$\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0,77
$\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}^o$	+0,80
$\text{Br}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1,08
$\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1,36
$\text{Ce}^{4+} + e \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+} (\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 0,5 N})$	+1,44
$\text{MnO}_4^- + 5e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$	+1,51
$\text{Ce}^{4+} + e \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+} (\text{HNO}_3)$	+1,60
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}$	+2,0

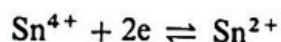
Un métal déplace les ions métalliques correspondant à un système redox de potentiel plus élevé. Une lame de fer se recouvre de cuivre lorsqu'elle est plongée dans une solution cuivrique.

De la même manière, il est possible de classer les systèmes redox constitués par les halogènes et leurs ions :

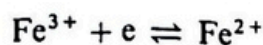
Systèmes redox	Potentiel normal
$\text{F}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	+2,65
$\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1,36
$\text{Br}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1,08
$\text{I}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+0,5345

Ainsi le chlore oxyde les bromures et les iodures avec libération respective de brome et d'iode : le brome oxyde les iodures.

Système redox soluble. — Un métal peut donner des ions correspondant à plusieurs valences ; par exemple, l'étain donne des ions stanneux et stanniques :



Le fer donne des ions ferreux et ferriques :





L'ion possédant la plus grande charge positive correspond à la forme oxydée et l'ion le moins chargé positivement à la forme réduite.

Une électrode inattaquable (platine, or), plongée dans un mélange de la forme oxydée et de la forme réduite, prend un potentiel défini, fonction de l'activité de chacune des formes oxydée et réduite. Le potentiel est donné par l'équation de Nernst :

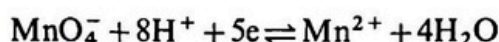
$$E = E_o + \frac{RT}{nF} \log \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

A 25°C, en convertissant en logarithmes décimaux et en confondant activité et concentration :

$$E = E_o + \frac{0,0591}{n} \log \frac{|Ox|}{|Red|}$$

Si les concentrations en forme oxydée et en forme réduite sont égales, le potentiel pris par l'électrode est égal à la constante E_o appelée potentiel normal du système. Il est alors possible de dresser un tableau classant les systèmes solubles en fonction des potentiels normaux de chacun d'eux.

Potentiel apparent. — Influence du pH. — POTENTIEL APPARENT DU SYSTÈME Mn^{7+}/Mn^{2+} . — Le système redox constitué par le couple MnO_4^-/Mn^{2+} correspond à la réaction d'équilibre :



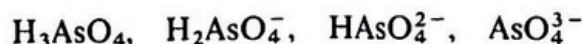
La concentration en ions H^+ joue un rôle dans l'équilibre : de ce fait, le potentiel apparent du système est sous la dépendance du pH (voir Manganimétrie, p. 223).

POTENTIEL APPARENT DU SYSTÈME As^{5+}/As^{3+} . — En oxydoréductimétrie le pouvoir réducteur de l'arsenic III est très largement utilisé : le pouvoir oxydant de l'arsenic V peut aussi dans certains cas être mis à profit. Ce système redox correspond à l'équilibre :



L'arsenic à la valence III correspond à l'acide arsénieux H_3AsO_3 et l'arsenic à la valence V à l'acide arsénique H_3AsO_4 . Ce sont des triacides dont l'ionisation varie suivant le pH du milieu (en relation avec le pK_a des différentes acidités).

Pour la forme oxydée, il faut envisager la forme moléculaire et trois formes ionisées :



avec les pK_a correspondants :

$$pK_1 = 2,2, \quad pK_2 = 7,0, \quad pK_3 = 11,5$$

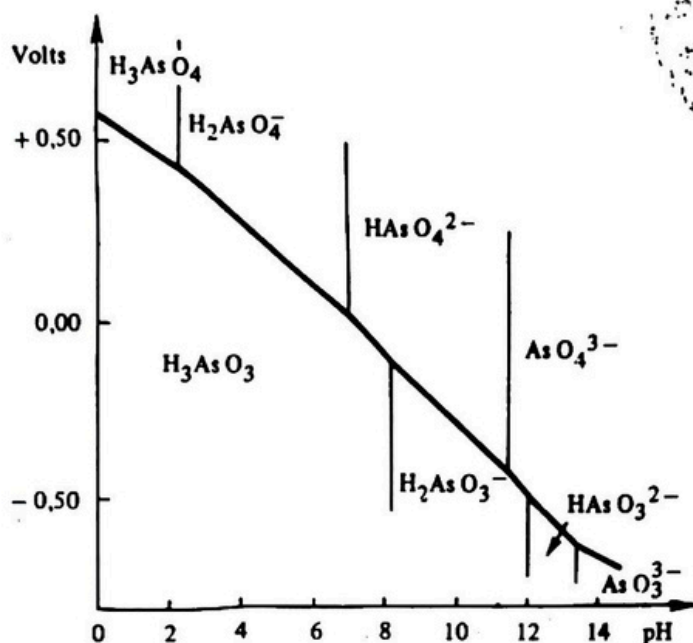
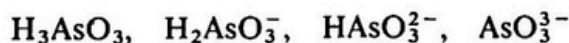


FIGURE 45. — Potentiel normal-apparent du système As(V)/As(III)

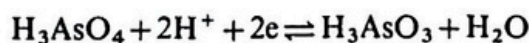
De même, la forme réduite correspond à une forme moléculaire et à trois formes ionisées :



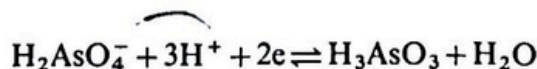
avec les pK_a correspondants :

$$\text{pK}_1 = 8,1, \text{pK}_2 = 12,1, \text{pK}_3 = 13,4$$

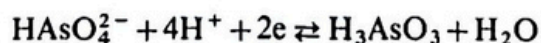
En fonction du pH, les concentrations des différentes formes varient et, de ce fait, suivant le pH, certains systèmes prédominent comme le montre le schéma (Fig. 45). Par exemple, pour les pH inférieurs à 2, l'équilibre est le suivant :



A partir de pH 2,2, la première acidité est ionisée et c'est la forme H_2AsO_4^- qui prédomine, l'équilibre est le suivant :



Enfin entre pH 7 et 8, la forme HAsO_4^{2-} prédomine et l'équilibre est le suivant :



Les potentiels correspondant à ces 3 équilibres sont donnés par les relations :

$$E = E_o + \frac{0,059}{2} \log \frac{|\text{H}_3\text{AsO}_4| \times |\text{H}^+|^2}{|\text{H}_3\text{AsO}_3|} = E_o + 0,0295 \left[\log \frac{|\text{H}_3\text{AsO}_4|}{|\text{H}_3\text{AsO}_3|} - 2 \text{pH} \right]$$

$$E = E_o + \frac{0,059}{2} \log \frac{|\text{H}_2\text{AsO}_4^-| \times |\text{H}^+|^3}{|\text{H}_3\text{AsO}_3|} = E_o + 0,0295 \left[\log \frac{|\text{H}_2\text{AsO}_4^-|}{|\text{H}_3\text{AsO}_3|} - 3 \text{pH} \right]$$

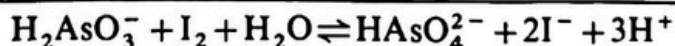
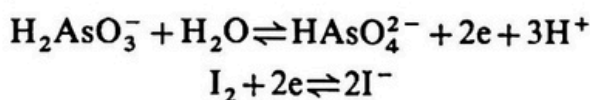
$$E = E_o + \frac{0,059}{2} \log \frac{|\text{HAsO}_4^{2-}| \times |\text{H}^+|^4}{|\text{H}_3\text{AsO}_3|} = E_o + 0,0295 \left[\log \frac{|\text{HAsO}_4^{2-}|}{|\text{H}_3\text{AsO}_3|} - 4 \text{pH} \right]$$

Par définition, le potentiel normal est défini lorsque les concentrations en formes oxydée et réduite sont égales : les potentiels normaux apparents des trois systèmes correspondant aux trois équilibres sont donnés par les expressions :

$$E'_o = E_o - 0,059 \text{ pH}, \quad E''_o = E_o - 0,0885 \text{ pH}, \quad E'''_o = E_o - 0,118 \text{ pH}$$

Le potentiel redox normal apparent diminue lorsque le pH augmente. L'influence du pH est alors plus importante sur le système $\text{HAsO}_4^{2-}/\text{H}_3\text{AsO}_3$ que sur le système $\text{H}_2\text{AsO}_4^-/\text{H}_3\text{AsO}_3$ et que sur le système $\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3$. La pente des segments de droite correspondant à ces trois compartiments est d'autant plus grande que l'ionisation est plus grande.

Considérons la réaction classique de réduction de l'iode par l'anhydride arsénieux (arsénites) :



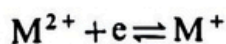
Le pH n'a aucune influence sur le potentiel normal du système I^0/I^- qui est égal à + 0,53 volt.

On considère qu'une réaction est totale lorsque la différence de potentiel entre les deux systèmes antagonistes est de l'ordre de 0,30 volt (voir page 148).

Le système $\text{As}^{5+}/\text{As}^{3+}$ ne peut donc être utilisé comme réducteur, en analyse titrimétrique vis-à-vis de l'iode, que s'il présente un potentiel inférieur à $0,53 - 0,30 = 0,23$ volt, c'est-à-dire si le pH du milieu réactionnel est théoriquement supérieur à 4 ; pratiquement, si on désire oxyder une solution arsénieuse par l'iode, on tamponne celle-ci à l'aide de carbonate acide de sodium ou de potassium.

Influence de la complexation. — Considérons un métal susceptible de donner deux ions de charges différentes, l'ion M^{2+} correspondant à la forme oxydée et l'ion M^+ à la forme réduite.

E_o est le potentiel normal du système :



Ces ions métalliques sont susceptibles de se complexer avec un réactif X et les constantes de dissociation de chacun des complexes sont les suivantes :

$$[MX]^{2+} \rightleftharpoons M^{2+} + X \quad K_{Ox} = \frac{|M^{2+}| |X|}{|MX^{2+}|} \quad (1)$$

$$[MX]^+ \rightleftharpoons M^+ + X \quad K_{Red} = \frac{|M^+| |X|}{|MX^+|} \quad (2)$$

E_o étant le potentiel normal du système M^{2+}/M^+ , le potentiel à tout moment est donné par loi de Nernst :

$$E = E_o + 0,059 \log \frac{|M^{2+}|}{|M^+|} \quad (3)$$

A partir des relations 1 et 2, on obtient :

$$|M^{2+}| = K_{Ox} \frac{|MX^{2+}|}{|X|} \quad \text{et} \quad |M^+| = K_{Red} \frac{|MX^+|}{|X|}$$

en remplaçant dans la relation (3) :

$$E = E_o + 0,059 \log \frac{|K_{Ox}|}{|K_{Red}|} + 0,059 \log \frac{|MX^{2+}|}{|MX^+|}$$

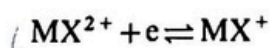
K_{Ox} et K_{Red} étant des constantes, on peut écrire :

$$E'_o = E_o + 0,059 \log \frac{K_{Ox}}{K_{Red}}$$

et donc

$$E = E'_o + 0,059 \log \frac{|MX^{2+}|}{|MX^+|}$$

E'_o est le potentiel normal du système redox MX^{2+}/MX^+



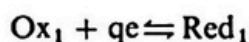
K_{Ox}/K_{Red} est fonction de la stabilité de chacun des complexes et en général très petit car la stabilité des complexes est le plus souvent plus grande lorsque l'ion coordinateur est plus chargé (Voir p. 96). Le système MX^{2+}/MX^+ est alors plus réducteur que le système M^{2+}/M^+ .

CAS PARTICULIER. — Dans le cas où seule la forme oxydée peut se complexer, un calcul identique montre que :

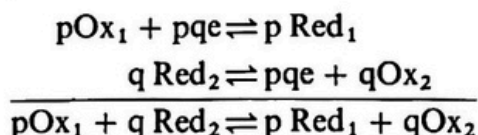
$$E'_o = E_o + 0,059 \log K_{Ox} \quad \text{et} \quad E = E'_o + 0,059 \log \frac{|MX^{2+}|}{|M^+| |X|}$$

E'_o est d'autant plus petit que le complexe est plus stable (K_{Ox} est très petit). Le potentiel est d'autant plus faible que l'excès de réactif complexant X est grand (Voir p. 168).

Variation du potentiel au cours des réactions. Constante d'équilibre.—
Considérons 2 systèmes solubles 1 et 2 de potentiel redox différent :



Si le potentiel normal du système Ox_1/Red_1 est plus élevé que le potentiel normal du système Ox_2/Red_2 , lorsque p molécules de Ox_1 réagiront sur q molécules de Red_2 un équilibre s'établira, équilibre qui est fonction du potentiel redox de chacun des systèmes.



A cette réaction, correspond la constante d'équilibre K :

$$K = \frac{|\text{Red}_1|^p \times |\text{Ox}_2|^q}{|\text{Ox}_1|^p \times |\text{Red}_2|^q}$$

Pour chaque système le potentiel est donné par la loi de Nernst. Les potentiels E correspondant à chaque système sont égaux, puisque ces systèmes sont en équilibre, E_o^1 et E_o^2 étant respectivement les potentiels normaux de chacun des systèmes :

$$E = E_o^1 + \frac{0,059}{pq} \log \frac{|\text{Ox}_1|^p}{|\text{Red}_1|^p} = E_o^2 + \frac{0,059}{pq} \log \frac{|\text{Ox}_2|^q}{|\text{Red}_2|^q} \quad (1)$$

$$E_o^1 - E_o^2 = \frac{0,059}{pq} \log \frac{|\text{Red}_1|^p \times |\text{Ox}_2|^q}{|\text{Ox}_1|^p \times |\text{Red}_2|^q} = \frac{0,059}{pq} \log K$$

$$\log K = \frac{(E_o^1 - E_o^2)pq}{0,059} \quad (2)$$

Dans le cas d'une réaction ne mettant en jeu qu'un électron (oxydation du fer (II) par le cérium (IV) par exemple), l'expression devient :

$$\log K = \frac{E_o^1 - E_o^2}{0,059}$$

Une réaction peut être considérée comme totalement déplacée dans un sens si K est de l'ordre de 10000 ou 1/10000. Par exemple pour un échange mono-électronique, la différence des potentiels normaux de chacun des systèmes doit être supérieure ou égale à 0,24 volt.

Potentiel au point d'équivalence. — Il est possible de calculer le potentiel au point d'équivalence pour une réaction utilisée en analyse quantitative.

Supposons que dans une solution de Red_2 nous ajoutons une solution de Ox_1 à un moment quelconque : d'après (1)

$$E(p+q) = pE_o^2 + p \frac{0,059}{pq} \log \frac{|\text{Ox}_2|^q}{|\text{Red}_2|^q} + qE_o^1 + q \frac{0,059}{pq} \log \frac{|\text{Ox}_1|^p}{|\text{Red}_1|^p}$$

$$E(p+q) = pE_o^2 + qE_o^1 + 0,059 \log \frac{|\text{Ox}_1| |\text{Ox}_2|}{|\text{Red}_1| |\text{Red}_2|}$$

Au point d'équivalence, l'équilibre bien que très déplacé est toujours vérifié : $p|\text{Ox}_1| = q|\text{Red}_2|$ et $p|\text{Red}_1| = q|\text{Ox}_2|$ puisque Ox_2 et Red_1 ne peuvent provenir que de la réduction de Ox_1 par Red_2 . La relation précédente se simplifie, l'expression sous logarithme étant égale à 1 :

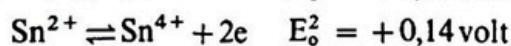
$$E = \frac{qE_o^1 + pE_o^2}{p+q}$$

Dans le cas particulier où la réaction ne met en jeu qu'un électron :

$$E = \frac{E_o^1 + E_o^2}{2} \quad (3)$$

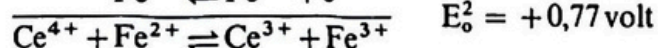
Application. — Il est possible de calculer facilement la valeur de K et le potentiel au point d'équivalence dans les deux exemples utilisés depuis le début du chapitre.

Calcul de K . — 1° Oxydation de Sn (II) par Fe (III) :



$$\text{D'après (2)} \quad \log K = \frac{(0,77 - 0,14) \times 2}{0,059} \simeq 21,4 \quad K \simeq 10^{21,4}$$

2° Oxydation de Fe (II) par Ce (IV) :



$$\log K = \frac{1,60 - 0,77}{0,059} \simeq 14 \quad K \simeq 10^{14}$$

Calcul des potentiels au point d'équivalence. — Dans les deux cas, la réaction peut être considérée comme totalement déplacée vers la droite. Au point d'équivalence, d'après (3) le potentiel est :

— pour le dosage de Sn (II) par Fe (III)

$$E = \frac{(2 \times 0,77) + 0,14}{3} = +0,56 \text{ volt}$$

— pour le dosage de Fe (II) par Ce (IV)

$$E = \frac{1,60 + 0,77}{2} = +1,185 \text{ volt}$$

2. — REACTIONS ELECTRO-CHIMIQUES D'OXYDATION ET DE REDUCTION

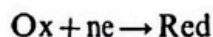
Schématiquement, une électrolyse nécessite le montage suivant :

- une cuve à électrolyse contenant la solution à étudier ;
- deux électrodes plongeant dans la solution, l'une fonctionnant comme une anode, l'autre comme une cathode ;
- un voltmètre et un galvanomètre permettant de suivre respectivement les variations de potentiel aux bornes des électrodes et les variations de l'intensité parcourant le circuit ;
- un générateur fournissant un courant continu, couplé à un rhéostat permettant de régler le potentiel aux bornes des électrodes de la cuve à électrolyse.

Lorsque le circuit est fermé, l'intensité circulant dans le circuit est la même en tout point de celui-ci, aussi bien dans les fils que dans la solution. Les électrons libres circulent dans le circuit extérieur (métallique). Dans la solution où les électrons ne peuvent exister à l'état libre, le passage du courant se fait par migration des ions entre les électrodes, sous l'influence du champ électrique résultant de la différence de potentiel existant entre celles-ci. Les anions chargés négativement migrent vers l'anode qui possède un potentiel positif ; inversement les cations chargés positivement migrent vers la cathode qui possède un potentiel négatif.

Le passage des électrons entre le circuit extérieur où ils sont libres et la solution où ils sont « pris en charge » par les ions nécessite un « échange » entre les électrodes et la solution ; il intervient alors deux réactions électrochimiques :

1°) La première réaction électrochimique est constituée par le transfert des électrons de la cathode aux ions de la solution, la cathode étant à un potentiel plus négatif que ceux-ci : lors de ce transfert, l'ion accepte un (ou plusieurs électrons), sa charge négative augmente et, par conséquent, il se réduit :



Le transfert d'électrons à la cathode s'accompagne d'une réduction : il y a *réduction cathodique*.

2°) La deuxième réaction électrochimique a lieu à l'anode dont le potentiel est plus positif que celui des ions de la solution : ces ions sont susceptibles de lui céder des électrons : la charge négative de l'ion diminue et par conséquent, il s'oxyde.

Le transfert d'électrons à l'anode s'accompagne d'une oxydation : il y a *oxydation anodique* : $\text{Red} - ne \rightarrow \text{Ox}$.

Pour que le courant passe dans le circuit, l'intensité traversant la cathode est identique à l'intensité traversant l'anode, c'est-à-dire que le nombre d'électrons circulant à la cathode et à l'anode par unité de temps est identique.

A chaque échange d'un électron à la cathode correspond l'échange d'un électron à l'anode.

L'intensité parcourant le circuit est donc proportionnelle à la vitesse d'échange des électrons à l'une ou l'autre électrode c'est-à-dire proportionnelle à l'intensité de la réaction électrochimique.

Le phénomène d'électrolyse peut être envisagé sous deux aspects :

1°) *L'électrolyse classique*, où les phénomènes redox aboutissent au dépôt d'un métal sur une cathode par exemple, trouve des applications analytiques dans le dosage de certains métaux. On pèse le dépôt recueilli après une électrolyse « quantitative » rendue aussi complète que possible (électrogravimétrie).

2°) La *micro-électrolyse* qui consiste à effectuer une électrolyse sur une solution diluée pendant un temps très court, en mettant en oeuvre un courant d'intensité très faible (micro-ampère) avec des électrodes de petite taille. Il n'est plus possible, dans ces conditions, de procéder à une mesure pondérale du dépôt métallique, mais la mesure des intensités ou des potentiels développés au cours de cette micro-électrolyse peut être utilisée à des fins analytiques.

Les quantités de substances transformées aux électrodes sont alors infiniment petites et la variation de concentration de la solution peut être négligée. Au cours de la micro-électrolyse, la concentration en substance électroactive ne change pratiquement pas.

Lors de l'électrolyse d'une solution diluée d'électrolyte, en utilisant de petites électrodes et en appliquant aux bornes de la cellule d'électrolyse une tension croissante, la mesure de l'intensité du courant traversant le circuit, à l'aide d'un micro-ampèremètre montre que le courant demeure très faible jusqu'à ce que soit atteint un potentiel critique ε : c'est la phase dite de *l'électrolyse invisible*.

Dès ce moment, l'intensité s'élève régulièrement conformément à la loi d'Ohm, à partir de cette valeur ε , à condition que le potentiel ne prenne pas des valeurs trop importantes. On est alors dans la phase visible de l'électrolyse pour laquelle la relation liant l'intensité, le potentiel et la résistance est donnée par la loi d'Ohm (Fig. 46) :

$$i = \frac{E - \varepsilon}{R}$$

L'expérience montre que l'électrolyse n'apparaît que lorsque la différence de potentiel appliquée entre les deux électrodes est supérieure à la différence entre les potentiels d'équilibre des systèmes redox, anionique et cationique.

Par exemple, l'électrolyse du chlorure ferrique met en jeu, à l'anode, le couple $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$ et, à la cathode, le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Dans ces conditions, pour que

l'électrolyse débute, il faut que la différence entre le potentiel d'anode E_A et le potentiel de cathode E_C soit supérieure à la différence entre le potentiel redox E_{Cl} du couple $Cl_2/2Cl^-$ et le potentiel redox E_{Fe} du couple Fe^{3+}/Fe^{2+} , c'est-à-dire que l'on ait :

$$E_A - E_C > E_{Cl} - E_{Fe}$$

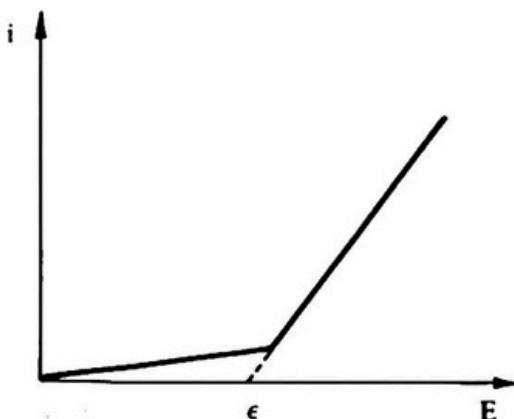


FIGURE 46. — Variation de l'intensité en fonction du potentiel au cours d'une électrolyse.

Signification de l'intensité. — Lorsque l'électrolyse a lieu, l'intensité I mesure l'importance des échanges d'électrons aux électrodes. Le nombre d'électrons échangés dans l'unité de temps à chacune des électrodes est identique. Il est donc légitime de considérer séparément ce qui se passe à chacune des électrodes ou plus simplement, à une seule électrode.

Puisque l'intensité est proportionnelle au nombre d'électrons échangés entre les électrodes et les ions, pendant l'unité de temps, cette intensité mesure la vitesse de la réaction électro-chimique d'échange : la courbe représentant l'intensité en fonction du potentiel ($i = f(E)$) traduit l'évolution de la vitesse de la réaction à l'électrode considérée en fonction de la valeur du potentiel.

Dans les courbes théoriques, le courant (dit courant résiduel), qui correspond à la phase invisible de l'électrolyse est négligé ; il est convenu de représenter les courbes d'oxydation anodique au-dessus de l'axe des abscisses en donnant aux intensités correspondantes une valeur positive alors que les courbes de réduction cathodique sont tracées au-dessous de l'axe des abscisses, les intensités correspondantes ayant une valeur négative.

Systèmes lents. Systèmes rapides. — Considérons une cuve renfermant une solution de chlorure de potassium dans laquelle plonge une électrode de platine ; cette cuve est reliée par un siphon conducteur de solution de chlorure de potassium gélifié avec de l'agar-agar, à une cuve munie d'une électrode de platine. Les deux électrodes sont reliées à une source de potentiel variable.

Dans cette seconde cuve, se trouve :

- soit une solution de la forme réduite d'un système redox ;
- soit une solution de la forme oxydée de ce même système ;
- soit une solution des formes réduite et oxydée de ce même système.

1) Dans le premier cas (forme réduite), augmentons régulièrement le potentiel. Théoriquement, tant que le potentiel reste inférieur à une valeur ϵ_A , aucun courant ne passe. L'électrolyse ne commence que lorsque le potentiel dépasse cette valeur ϵ_A appelé potentiel critique d'anode : à partir de ce moment, il y a oxydation des ions (ou des molécules) qui perdent un (ou plusieurs) électron(s) au contact de l'électrode (oxydation anodique).

2) Dans le second cas (forme oxydée), considérons que le potentiel décroît régulièrement. Théoriquement, tant que le potentiel reste supérieur à une valeur ϵ_C aucun courant ne passe, l'électrolyse ne commence que lorsque le potentiel devient inférieur à cette valeur ϵ_C dit potentiel critique de cathode : à partir de ce moment, il y a réduction des ions (ou des molécules) qui captent un (ou plusieurs) électron(s) au contact de l'électrode (réduction cathodique).

3) Dans le troisième cas (les deux formes oxydée et réduite d'un système redox identique sont mélangées) il peut théoriquement se produire une réaction d'oxydation anodique et (ou) une réaction de réduction cathodique.

Les deux cas sont à envisager :

a) Le potentiel critique d'anode est inférieur au potentiel critique de cathode : $\epsilon_A < \epsilon_C$.

Dans ce cas, il y a toute une série de valeurs du potentiel pour lesquelles peuvent s'effectuer simultanément l'oxydation de la forme réduite et la réduction de la forme oxydée. Un tel système est appelé *système rapide* (Fig. 47-2).

b) Le potentiel critique d'anode est supérieur au potentiel critique de cathode : $\epsilon_C < \epsilon_A$.

Il n'y a aucune valeur de potentiel pour laquelle puisse se produire simultanément l'oxydation de la forme réduite et la réduction de la forme oxydée. Un tel système est dit *système lent* (Fig. 47-1).

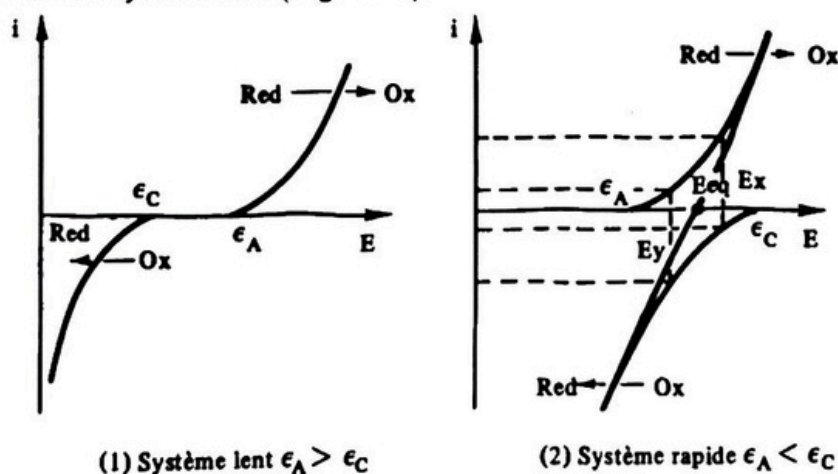


FIGURE 47. — Aspect des courbes $i = f(E)$ selon la nature du système.

A chacun de ces systèmes correspond une représentation graphique particulière.

Pour les systèmes rapides ($\varepsilon_A < \varepsilon_C$), il y a toute une zone de potentiels pour lesquels les deux réactions s'effectuent simultanément, la courbe représentative est la résultante de ces deux réactions. Cette courbe coupe l'axe des abscisses en un point qui correspond au potentiel d'équilibre du système, celui pour lequel les deux réactions d'oxydation et de réduction s'effectuent avec une vitesse égale, sans qu'aucune d'elles ne l'emporte sur l'autre : l'intensité est nulle.

Pour les systèmes lents ($\varepsilon_A > \varepsilon_C$), le potentiel d'équilibre n'est pas défini il y a toute une série de valeurs de potentiels pour lesquelles le système demeure en équilibre, alors que pour les systèmes rapides une minime modification de E augmente la production de la forme oxydée (augmentation de E) ou celle de la forme réduite (diminution de E).

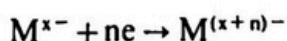
Mécanisme de transport. Limitation de la vitesse des réactions électrochimiques. — Lorsqu'une solution est soumise à l'électrolyse, il y a disparition de substance à l'électrode. En phase stationnaire, cette disparition de substance doit être compensée par un apport équivalent de celle-ci. Des transports de substances ont lieu au sein de cette solution, ils procèdent de plusieurs phénomènes :

a) Convection. — Il apparaît dans la solution des mouvements de liquide dus à la convection, mais ceux-ci peuvent être facilement éliminés par des moyens mécaniques (agitation) ; ils n'influencent pas l'intensité du courant parcourant le circuit.

b) Migration. — Les ions de la solution sont, du fait du passage du courant, soumis à un champ électrique dû à la différence de potentiel existant entre les électrodes, ils se déplacent vers l'électrode de signe opposé.

c) Diffusion. — Au début de l'électrolyse, la solution a une concentration homogène et une électrode plongée dans cette solution prend, dans le cas d'un système rapide, un potentiel d'équilibre donné par l'équation de Nernst. Si on impose un potentiel convenable à cette électrode, la substance électroactive, selon sa nature, s'oxyde ou se réduit.

S'il y a réduction (c'est-à-dire que l'électrode joue le rôle de cathode), la concentration en forme oxydée dans la solution, au contact de l'électrode, décroît et la concentration en forme réduite augmente en raison de la réaction électrochimique :



Dans cet exemple, si on considère la concentration en forme oxydée, au contact de l'électrode, celle-ci diminue d'autant plus fortement que le potentiel imposé est plus éloigné du potentiel critique : il y a apparition d'une couche

extrêmement mince (de 5 à 200 μ) entourant l'électrode, dans laquelle la solution est très appauvrie en ions. Entre cette couche et le reste de la solution, il existe une différence de concentration importante qui entraîne un transport de substance par simple diffusion (sans aucune cause électrique).

A la limite, si le potentiel est suffisamment élevé, les ions qui diffusent vers l'électrode sont réduits immédiatement dès leur arrivée au contact de celle-ci et la concentration à l'électrode est pratiquement nulle. Il en résulte que le courant d'électrolyse est limité par la vitesse de diffusion de la forme oxydée vers la cathode et de la forme réduite de la cathode vers la solution. Un raisonnement comparable pourrait s'appliquer à une oxydation anodique.

Il existe un gradient de concentration qui est considéré généralement comme linéaire dans cette zone de diffusion : ce gradient étant principalement fonction de l'agitation, de la densité de courant, de la viscosité de la solution, du diamètre apparent des ions et de la concentration en substances électroactives.

Electrolyte indifférent. – Dans une réaction d'électrolyse, si on exclut les courants de convection qui peuvent être facilement éliminés, l'intensité du courant parcourant le circuit est la somme des intensités du courant dû à la diffusion des ions d'une part (I_d) et du courant dû à la migration des ions d'autre part (I_m).

$$I = I_d \pm I_m \quad (1)$$

La migration des ions, qui correspond à leur déplacement sous l'action du champ électrique est fonction de leur nombre de transport : ce nombre de transport représente la fraction du courant transporté par l'ion considéré A :

$$t_A = \frac{u_A z_A c_A}{\sum u_i z_i c_i} \quad (2)$$

où
 z = charge de l'ion ;
 c = concentration de l'ion ;
 u = mobilité de l'ion.

Le nombre de transport d'un ion considéré est d'autant plus petit que sa concentration c est plus faible vis-à-vis de la concentration totale en ions $\sum c$.

Dans la réaction d'électrolyse d'un ion électroactif, l'intensité enregistrée est la somme de deux intensités I_m et I_d . L'ion à doser assure aussi bien le phénomène de migration que le phénomène de diffusion. En faisant intervenir le nombre de transport, l'intensité due au phénomène de migration est donnée par l'expression (n étant le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction électrochimique) :

$$I_m = \frac{n t_A I}{z} \quad (3)$$

et tenant compte de (1) et (3) :

$$I = I_d \pm \frac{n t_A I}{z} \quad \text{et} \quad I_d = I \left(1 \pm \frac{n t_A}{z} \right) \quad (4)$$

Pour que l'intensité due à la diffusion puisse être assimilée à l'intensité parcourant le circuit, il faut que nt_A/z soit aussi petit que possible, donc que t_A soit le plus faible possible.

À la solution de l'ion à étudier, on ajoute un *électrolyte indifférent* à une concentration 100 fois supérieure à celle de l'ion à étudier. Cet électrolyte indifférent, qui est un composé dont les ions ne sont ni oxydables ni réductibles dans les conditions de l'électrolyse de l'ion à étudier, ne va participer qu'au phénomène de migration. Dans ces conditions, si on considère que les deux espèces chimiques mettent en jeu le même nombre de charges et que leur mobilité z est pratiquement identique, le nombre de transport de l'ion à étudier t_A et celui de l'électrolyte indifférent t_e , c étant la concentration de l'ion à étudier, sont donnés par les relations :

$$t_A = \frac{uzc}{uzc + uzc \times 100} = \frac{uzc}{101 uzc} = \frac{1}{101} \quad (5)$$

$$t_e = \frac{uzc \times 100}{uzc + uzc \times 100} = \frac{100 uzc}{101 uzc} = \frac{100}{101} \quad (6)$$

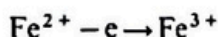
Le courant dû à la migration sera supporté pour 100/101 par l'électrolyte indifférent, alors que l'ion à étudier n'assurera plus que 1/101 de celui-ci. D'après la relation (4) :

$$I_d = I \left(1 \pm \frac{n}{101z} \right)$$

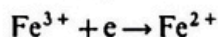
L'intensité de diffusion est pratiquement égale à l'intensité parcourant le circuit (si n et z sont égaux à 1, l'erreur n'est que de 1%).

Application. — On réalise l'électrolyse d'une solution à concentrations égales de perchlorate ferreux $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ et de perchlorate ferrique $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$; deux réactions électrochimiques interviennent :

— à l'anode, oxydation des ions ferreux :



— à la cathode, réduction des ions ferriques :



Les ions ClO_4^- ne sont dans les conditions opératoires ni réductibles, ni oxydables : ils ne participent qu'à la migration : les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} participent à la fois à la migration et à la diffusion.

Les mobilités des trois ions sont suffisamment voisines pour les considérer comme égales.

Les charges des ions sont de 2 pour les ions Fe^{2+} , de 3 pour les ions Fe^{3+} et de 1 pour les ions ClO_4^- . Les concentrations en Fe^{2+} et Fe^{3+} sont égales et la concentration en ClO_4^- est 5 fois plus grande que celle de Fe^{2+} ou Fe^{3+} . Le calcul des nombres de transport donne :

$$t_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{2}{10} \quad t_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{3}{10} \quad t_{\text{ClO}_4^-} = \frac{5}{10}$$

A chaque fois que migrent un ion Fe^{2+} et un ion Fe^{3+} vers la cathode, il migre 5 ions ClO_4^- vers l'anode.

La diffusion ne touche pas les ions ClO_4^- dont la concentration est homogène. A l'anode, pour 10 charges échangées il faut qu'il arrive par diffusion 11 ions Fe^{2+} puisque un ion Fe^{2+} disparaît par migration.

A la cathode, pour 10 charges échangées il suffit qu'il arrive par diffusion 9 ions Fe^{3+} puisque la migration assure l'approvisionnement en un ion Fe^{3+} .

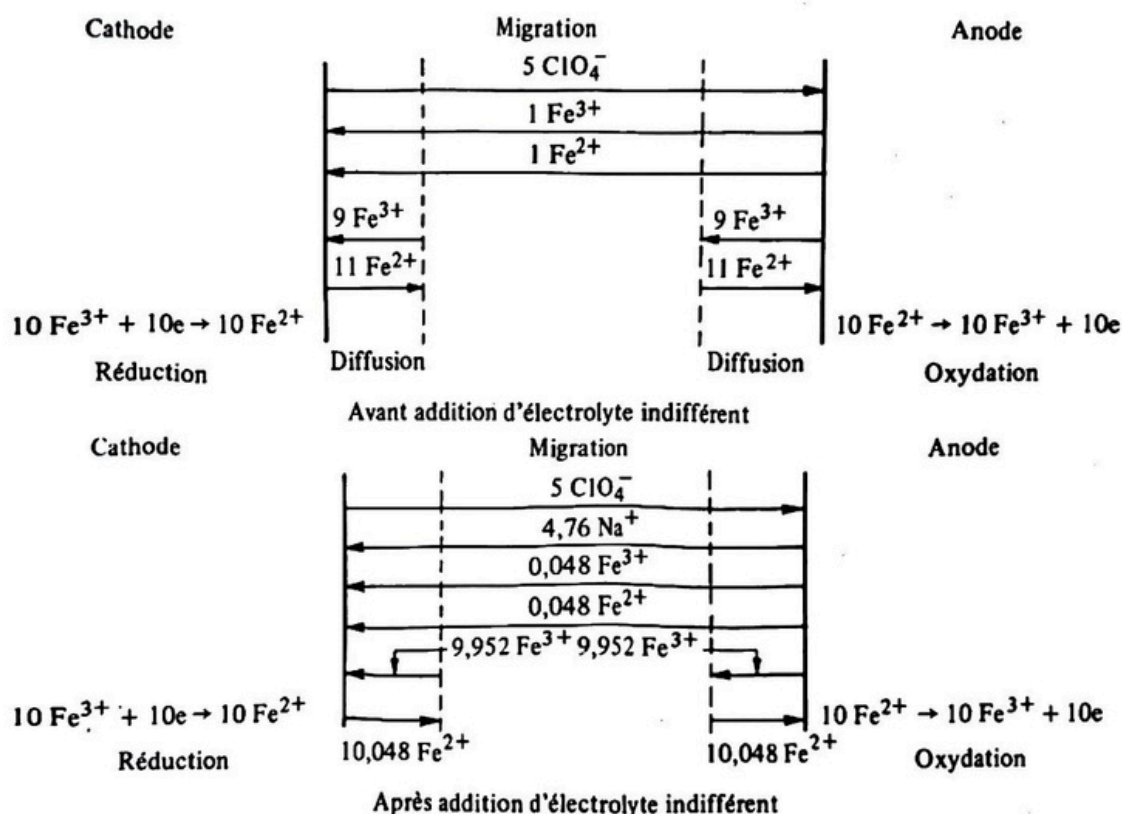


FIGURE 48. — Phénomènes de migration et de diffusion en présence et en l'absence d'électrolyte indifférent.

En présence de perchlorate de sodium NaClO_4 comme électrolyte indifférent, à concentration 100 fois plus grande que celle des perchlorates ferreux et ferrique, les mêmes calculs donnent les résultats suivants :

Les concentrations respectives sont en $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$: 10^{-3} M
 en $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$: 10^{-3} M
 et en NaClO_4 : 10^{-1} M

Les mobilités des 4 ions étant considérées comme égales, la charge de l'ion Na^+ étant égale à 1, les nombres de transport sont les suivants :

$$t_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{2 \cdot 10^{-3}}{0,21} = 0,0095 \quad t_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{3 \cdot 10^{-3}}{0,21} = 0,0143$$

$$t_{\text{Na}^+} = \frac{1 \cdot 10^{-1}}{0,21} = 0,476 \quad t_{\text{ClO}_4^-} = \frac{0,105}{0,21} = 0,500$$

Un raisonnement identique à celui qui a été appliqué dans le cas précédent en l'absence d'électrolyte indifférent montre que la charge des ions Fe^{2+} étant de 2 et

celle des ions Fe^{3+} de 3, il migre pour 10 charges échangées à l'anode et à la cathode :
 de la cathode vers l'anode : 5 ions ClO_4^-
 de l'anode vers la cathode : 4,76 ions Na^+ , 0,048 ions Fe^{3+} et 0,048 ions Fe^{2+} . La diffusion intéresse donc :

- à l'anode $10 - 0,048 = 9,952 \text{ Fe}^{3+}$ qui arrivent à l'électrode ;
 $10 + 0,048 = 10,048 \text{ Fe}^{2+}$ qui quittent l'électrode ;
- à la cathode $10 + 0,048 = 10,048 \text{ Fe}^{2+}$ qui arrivent à l'électrode ;
 $10 - 0,048 = 9,952 \text{ Fe}^{3+}$ qui quittent l'électrode.

Les ions électroactifs ne participent que pour 0,48% au courant de migration ; du fait de l'addition de l'électrolyte indifférent plus de 99,5% des ions électroactifs participent au phénomène de diffusion.

Au niveau de l'interface électrode-solution, la vitesse de réaction électrochimique est alors pratiquement mesurée par la vitesse de diffusion de la substance électrolysée.

Loi de Fick. — Si dans une cuve à électrolyse où la concentration en substance électroactive est c_s au sein de la solution et c_{el} au contact de l'électrode, S est la surface de l'électrode et Δx est l'épaisseur de la couche de diffusion, le flux de diffusion est donné par la loi de Fick :

$$\varphi = \frac{dc}{dx} \cdot D$$

D est le coefficient de diffusion, caractéristique de l'espèce électrolysée. Si n est le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction électrochimique :

$$I_d = \pm \frac{nFSD}{\Delta x} (c_s - c_{el})$$

en posant :

$$d = \frac{FSD}{\Delta x} \quad \text{on a} \quad I_d = \pm nd (c_s - c_{el})$$

d est appelée constante de diffusion

L'intensité du courant de diffusion est proportionnel au gradient de concentration et au coefficient de diffusion D (Fig. 49).

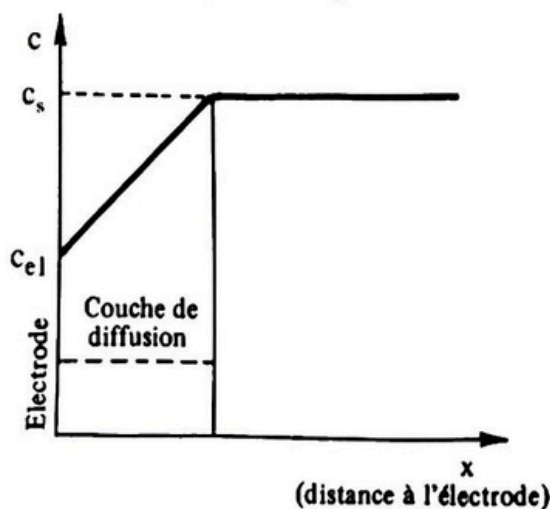


FIGURE 49

Dans le cas où la réaction se fait en présence d'un électrolyte indifférent, l'intensité mesurée I est directement fonction du gradient de concentration :

$$I = \pm nd (c_s - c_e)$$

Courbe intensité potentiel. Intensité limite de diffusion. — En régime stationnaire, lorsque le potentiel est suffisamment élevé le facteur limitant est la vitesse de diffusion : la concentration à l'électrode est nulle et l'intensité est directement proportionnelle à la concentration au sein de la solution. L'intensité est maximale, c'est l'intensité limite de diffusion I_l :

$$I_l = \pm nd c_s$$

Cette intensité ne varie plus quelle que soit la tension appliquée. Il en résulte que les courbes intensité-potentiel ont une forme en S (Fig. 50).

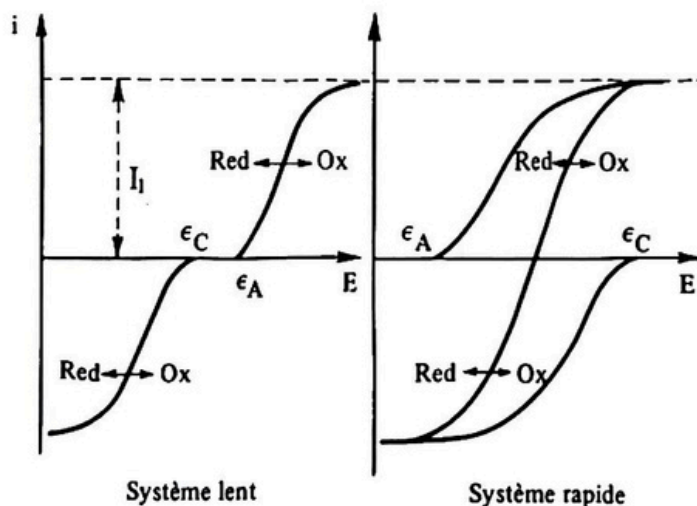


FIGURE 50.

Les intensités sont placées en ordonnée, positivement pour l'oxydation et négativement pour la réduction, les potentiels en abscisses. La hauteur de la vague est d'autant plus grande que la concentration en substance est élevée. Si cette concentration est trop grande, il est impossible, dans les conditions de la microélectrolyse, d'obtenir un palier de diffusion et l'intensité ne cesse d'augmenter.

Additivité des intensités. — Lorsque plusieurs substances, susceptibles de donner des réactions électrochimiques à un même potentiel, sont présentes simultanément dans la solution, l'intensité est la somme algébrique des intensités relatives à chacune de ces réactions considérées isolément (Fig. 51).

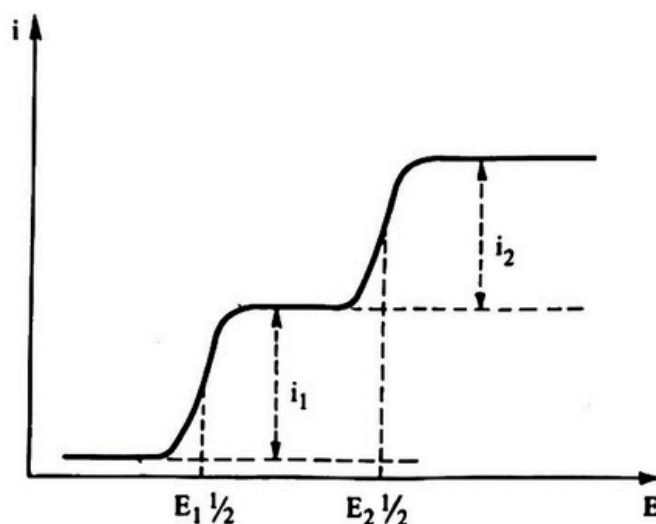
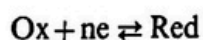


FIGURE 51.

Potentiel de demi-vague. – Considérons un système réversible Ox/Red de potentiel normal E_0 (système rapide) :



Les coefficients de diffusion de forme réduite et de forme oxydée sont pratiquement identiques et peuvent être considérées comme égales :

$$D_{\text{Ox}} \simeq D_{\text{Red}} \simeq D$$

Il en est de même des constantes d_{Ox} et d_{Red} . Si on dispose d'une solution contenant la forme réduite et la forme oxydée, à tout moment, l'intensité du courant est donnée par la loi de Fick :

— pour l'oxydation de la forme réduite :

$$I = nd [|\text{Red}|_s - |\text{Red}|_{el}]$$

donc

$$|\text{Red}|_{el} = |\text{Red}|_s - \frac{I}{nd}$$

au palier de diffusion :

$$I_A = nd |\text{Red}|_s$$

donc

$$|\text{Red}|_s = \frac{I_A}{nd} \quad \text{et} \quad |\text{Red}|_{el} = \frac{I_A - I}{nd}$$

— pour la réduction de la forme oxydée :

$$I = -nd [|\text{Ox}|_s - |\text{Ox}|_{el}]$$

donc

$$|Ox|_{el} = |Ox|_s + \frac{I}{nd}$$

au palier de diffusion :

$$I_C = -nd |Ox|_s$$

donc

$$|Ox|_s = -\frac{I_C}{nd} \quad \text{donc} \quad |Ox|_{el} = \frac{I - I_C}{nd}$$

S'il y a oxydation, l'intensité est positive : $I > 0$ et $|Red|_{el} < |Red|_s$
et $|Ox|_{el} > |Ox|_s$

S'il y a réduction, l'intensité est négative : $I < 0$ et $|Red|_{el} > |Red|_s$
et $|Ox|_{el} < |Ox|_s$

En appliquant la loi de Nernst :

$$E = E_o + \frac{0,059}{n} \log \frac{|Ox|_{el}}{|Red|_{el}} \simeq E_o + \frac{0,059}{n} \log \frac{I - I_C}{I_A - I}$$

A la demi-vague, l'intensité I est égale par définition à la demi-somme des intensités limites I_A et I_C :

$$I = \frac{I_A + I_C}{2}$$

Il en résulte que le potentiel de demi vague $E_{\frac{1}{2}}$ est égal au potentiel normal E_o . Le potentiel de demi-vague d'un système rapide est égal au potentiel normal du système : il est indépendant de la concentration. Il permet d'identifier un système oxydo-réducteur.

La forme réduite seule donne une courbe d'oxydation dont le potentiel de demi-vague est identique à celui que présenterait la courbe de réduction de la forme oxydée seule (Fig. 52).

Dans le cas d'un système lent, les vagues d'oxydation anodique et de réduction cathodique sont différentes : il existe deux potentiels de demi-vague.

La mesure du potentiel de demi-vague de réduction et d'oxydation renseigne sur la nature du système, lent ou rapide. En écrivant la relation :

$$E = E_o + \frac{RT}{nF} \log \frac{I - I_C}{I_A - I}$$

et en dérivant deux fois l'intensité par rapport au potentiel :

$$\frac{dI}{dE} = \frac{nF}{RT} \frac{(I_A - I)(I - I_C)}{I_A - I_C} \quad \text{et} \quad \frac{d^2I}{dE^2} = \frac{nF}{RT} \frac{I_A + I_C - 2I}{I_A - I_C}$$

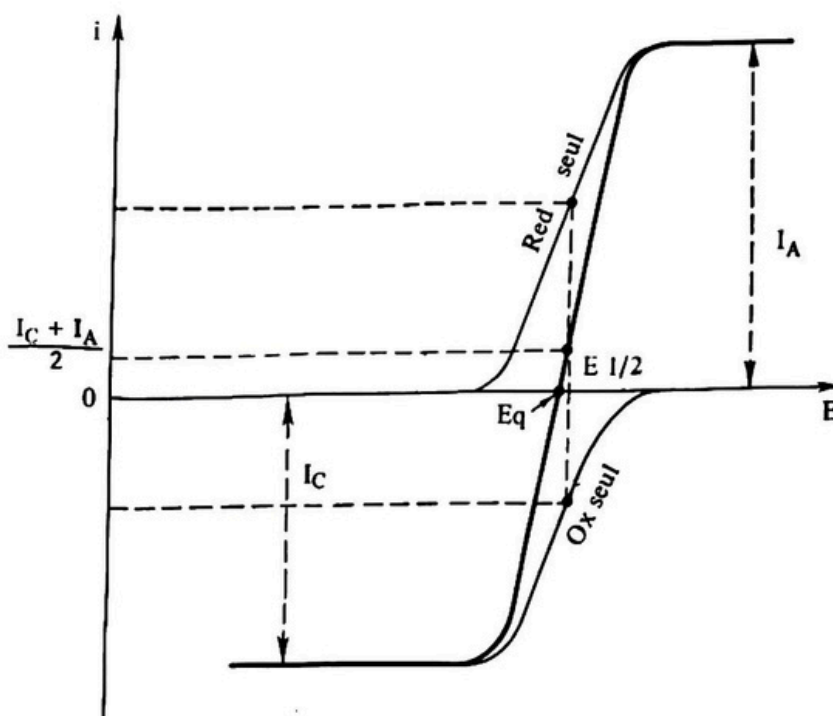


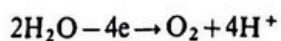
FIGURE 52. — Courbes intensité-potential du système rapide $Ox + ne \rightleftharpoons Red$.

la dérivée seconde s'annule lorsque :

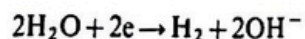
$$I = \frac{I_A + I_C}{2}$$

c'est-à-dire à la demi-vague. Le point de la courbe correspondant au potentiel de demi-vague est un point d'inflexion.

Oxydation et réduction du solvant. — Toute molécule au contact d'une électrode peut s'oxyder ou se réduire si le potentiel de celle-ci est porté à une valeur suffisante. En particulier, le solvant peut réagir. L'eau peut s'oxyder si le potentiel est assez élevé :



et se réduire si celui-ci est assez bas :



La concentration molaire de l'eau est égale à :

$$\frac{1000}{18} \approx 55,5 \text{ M}$$

Pour tous les potentiels compris entre ces deux potentiels d'oxydation et de réduction de l'eau (ou plus généralement du solvant), aucune réaction électrochimique du solvant n'interviendra. Entre ces deux potentiels des mesures pourront être faites avec des systèmes électroactifs dans cette zone.

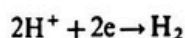
Pour les potentiels supérieurs à celui de l'oxydation de l'eau, celle-ci s'oxyde et, en raison de sa concentration molaire élevée, l'intensité croît sans jamais atteindre le palier de diffusion.

Inversement, pour les potentiels inférieurs à celui de la réduction on constate un phénomène comparable.

Les vagues correspondant aux systèmes oxydables ou réductibles aux potentiels où l'eau (ou le solvant) est électroactif sont complètement masquées par la réaction de l'eau (ou du solvant).

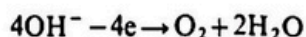
Le phénomène d'oxydation du solvant limite la zone des potentiels exploitables à une échelle limitée qui est fonction des propriétés redox du solvant et de la nature de l'électrode.

Influence du pH. — Lorsque le pH diminue, la concentration en protons augmente. En milieu aqueux, on peut dire qu'à un pH déterminé, la concentration en protons est égale à $10^{-\text{pH}}$. Les protons correspondant à la forme oxydée du système $\text{H}_2/2\text{H}^+$ peuvent se réduire :



A un potentiel suffisamment bas, les protons vont se réduire et la hauteur du palier de diffusion est proportionnelle à la concentration en protons. Si le pH est suffisamment bas, le palier de diffusion ne pourra être atteint et le facteur limitant sera la vague de réduction du proton qui intervient avant celle de l'eau.

Inversement, en milieu alcalin, la concentration en ions OH^- augmente et ceux-ci correspondent à la forme réduite du système $\text{O}_2/4\text{OH}^-$. Si le potentiel est suffisamment élevé, ils peuvent se réduire :



La hauteur du palier de diffusion est fonction du pH et si celui-ci est trop élevé, le facteur limitant sera l'oxydation des ions OH^- qui interviendra avant celle des molécules d'eau.

La nature de l'électrode utilisée influe sur la valeur du potentiel observé lors de ces phénomènes.

On peut définir pour chaque solvant un domaine d'électroactivité qui est la zone de potentiel située entre les deux zones où l'importance de l'intensité d'oxydation ou de réduction du solvant interdit toute mesure.

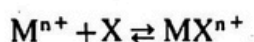
3. — EVOLUTION DES COURBES INTENSITE POTENTIEL AU COURS DES REACTIONS CHIMIQUES

Considérons une substance M^{n+} électro-active susceptible de participer à deux réactions différentes :

a) Une réaction électro-chimique de réduction (réduction cathodique) à l'aide d'une électrode de mercure, au cours de laquelle la substance M^{n+} donne naissance au métal M (qui est amalgamé) :



b) Une réaction chimique avec un réactif titrant complexant X non électro-actif au cours de laquelle l'ion métallique M^{n+} donne le complexe :



Ce complexe a une constante de dissociation égale à :

$$K = \frac{|M^{n+}| |X|}{|MX^{n+}|}$$

(cette relation est vérifiée aussi bien au sein de la solution qu'au contact de l'électrode).

c) Ce complexe MX^{n+} est électroactif : il est susceptible, comme l'ion métallique M^{n+} , d'être réduit en donnant le métal M et le réactif complexant X suivant la réaction d'oxydo-réduction :



Aux deux systèmes électroactifs représentés dans les relations (1) et (2) correspondent respectivement deux potentiels normaux : E_o^1 pour le premier système et E_o^2 pour le second système.

L'équation de Nernst appliquée à chacun de ces systèmes, fournit les relations suivantes :

$$E_1 = E_o^1 + \frac{0,059}{n} \log \frac{|M^{n+}|_{el}}{|M_{Hg}|_{el}} \quad (3)$$

et

$$E_2 = E_o^2 + \frac{0,059}{n} \log \frac{|MX^{n+}|_{el}}{|X|_{el} |M_{Hg}|_{el}} \quad (4)$$

$|M_{Hg}|_{el}$ représente la concentration du métal amalgamé à la surface de l'électrode de mercure et on peut appliquer en régime stationnaire la loi de Fick aussi bien aux ions métalliques : $I = -nd(|M^{n+}|_s - |M^{n+}|_{el})$ qu'au métal amalgamé qui diffuse dans le mercure : dans ce cas, la concentration en métal au sein du mercure est nulle : $|M_{Hg}| = 0$, du fait des propriétés de l'électrode de mercure (Voir p. 184). d_M constante de diffusion du métal dans le mercure est du même ordre de grandeur que la constante de diffusion de M^{n+} en solution

aqueuse : $I = -nd_M |M_{Hg}|_{el}$. Ces deux systèmes rapides se trouvant en présence, il s'établit un équilibre tel que $E_1 = E_2$. Il en résulte que les potentiels normaux des deux systèmes sont liés par la relation :

$$E_0^2 = E_0^1 + \frac{0,059}{n} \log \frac{|M^{n+}|_{el} |X|_{el}}{|MX^{n+}|_{el}} \quad (5)$$

et

$$E_0^2 = E_0^1 + \frac{0,059}{n} \log K = E_0^1 - \frac{0,059}{n} pK \quad (6)$$

L'équilibre de formation du complexe MX^{n+} étant toujours fortement déplacé vers la droite, K est toujours très inférieure à 1. La valeur du potentiel du système MX^{n+}/M est donc inférieure à celle du système M^{n+}/M .

Un complexe est toujours plus difficile à réduire et donc plus facile à oxyder que l'ion métallique qui lui a donné naissance. La différence $E_0^1 - E_0^2$ est d'autant plus grande que la stabilité du complexe est grande.

Application. — Titration complexométrique de l'ion M^{n+} par le réactif complexant X . — Ajoutons progressivement le réactif complexant X à une solution d'ion métallique M^{n+} et considérons l'évolution des courbes intensité-potential en faisant décroître le potentiel. La stabilité du complexe est suffisamment grande pour que la réaction puisse être considérée comme quantitative. On considère que le volume total de la solution ne change pas au cours du dosage (Fig. 53) et on rappelle qu'un ion M^{n+} réagit sur une molécule X pour donner MX^{n+} .

1) Avant l'introduction du réactif X , les seuls ions M^{n+} à la concentration initiale c sont électro-actifs. On obtient la courbe (a) avec une intensité du courant de diffusion I_a^1 :

$$I_a^1 = -nd_1[M^{n+}]_s$$

et un potentiel de demi-vague caractéristique du système M^{n+}/M .

2) Après l'introduction d'une fraction x de réactif titrant X (x étant inférieur à 1 avant le point équivalent), la concentration en M^{n+} est égale à $c(1-x)$ et la concentration en MX^{n+} est égale à $c \times x$. On obtient à ce moment la courbe (b) qui correspond :

a) à la réduction de M^{n+} à la concentration $c(1-x)$ avec une intensité du courant de diffusion $I_b^1 = -nd_1c(1-x)$, et un potentiel de demi-vague : $E_b^1 \approx E_0^1$;

b) à la réduction de MX^{n+} à la concentration cx avec une intensité du courant de diffusion : $I_b^2 = -nd_2cx$ et un potentiel de demi-vague : E_b^2 . Comme les coefficients de diffusion D_1 et D_2 sont pratiquement identiques, il en est de même des constantes d_1 et d_2 qui peuvent être considérées comme égales : $d_1 \approx d_2 = d$. La somme des intensités des courants de diffusion est égale à l'intensité du courant de diffusion obtenue en 1

$$I_b^1 + I_b^2 \approx -[ndc(1-x) + ndcx] \approx -ndc$$

Ceci tient au fait que c'est la fraction M^{n+} du complexe MX^{n+} qui est seule réductible : il en résulte que le même nombre d'électrons est mis en jeu dans chacune des deux réactions électrochimiques.

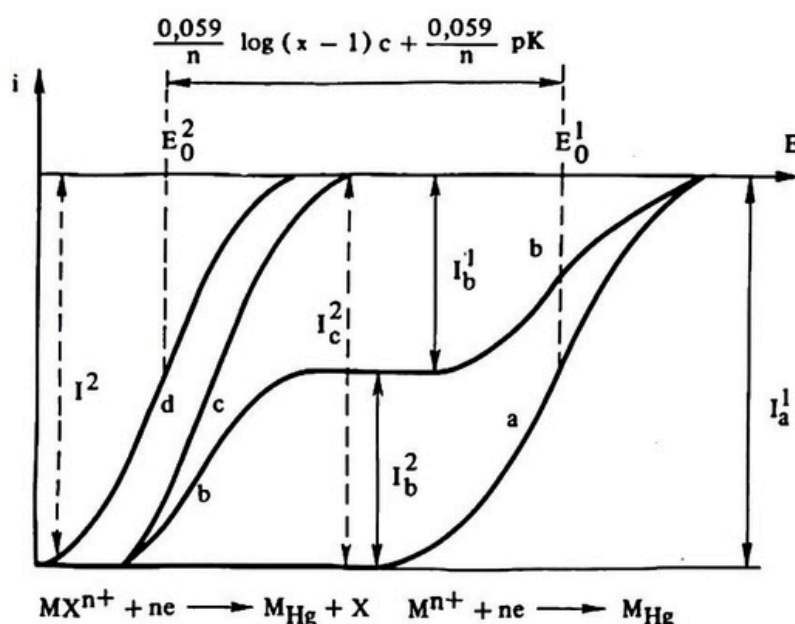


FIGURE 53. — Courbes intensité-potential de réduction des ions M^{n+} et du complexe MX^{n+} .

c) Lorsque la quantité de réactif complexant X ajoutée est égale à la quantité de M^{n+} , la concentration en X est négligeable si le complexe formé est suffisamment stable. Ceci est le cas dans toutes les réactions utilisées à des fins quantitatives. La concentration en MX^{n+} est pratiquement égale à c.

A ce moment, la courbe (c) correspond uniquement à la réduction de MX^{n+} avec une intensité du courant de diffusion :

$$I_c^2 = -ndc$$

et un potentiel de demi-vague :

$$E_0^2 \simeq E_0^1 - \frac{0,059}{n} pK \quad (7)$$

Comme précédemment, et pour les mêmes raisons, l'intensité du courant de diffusion I_c^2 est égale à l'intensité du courant de diffusion I_a^1 observée avant l'addition du réactif complexant.

d) Lorsque la quantité de réactif titrant ajoutée en excès augmente, l'intensité limite du courant de diffusion reste constante puisque la concentration MX^{2+} ne varie pratiquement pas :

$$I^2 = -ndc$$

En revanche, la valeur du potentiel de demi-vague est influencée par la

concentration en réactif complexant X et varie lorsqu'on ajoute un excès de réactif. La relation de Nernst est toujours vérifiée :

$$E = E_0^2 + \frac{0,059}{n} \log \frac{|MX^{n+}|_{el}}{|X|_{el} |M_{Hg}|_{el}} \quad (8)$$

En présence d'un excès de réactif, la concentration en MX^{n+} ne varie pratiquement pas.

Si l'excès de réactif complexant est suffisamment important (environ 20 fois la quantité de M^{n+} mise en réaction, la concentration en X est pratiquement égale à l'électrode et dans la solution :

$$|X|_{el} \simeq |X|_s$$

et l'expression (8) devient :

$$E = E_0^2 + \frac{0,059}{n} \log \frac{|MX^{n+}|_{el}}{|X|_s |M_{Hg}|_{el}} \quad (9)$$

Calculons la valeur de chacun des termes $|MX^{n+}|_{el}$ et $|M_{Hg}|_{el}$.

1°) Pour $|MX^{n+}|_{el}$. — En appliquant la loi de Fick :

$$I = -nd[|MX^{n+}|_s - |MX^{n+}|_{el}]$$

d'où

$$|MX^{n+}|_{el} = |MX^{n+}|_s + \frac{I}{nd}$$

Au palier de diffusion la loi de Fick donne la relation :

$$I_1 = -nd|MX^{n+}|_s \quad \text{et} \quad |MX^{n+}|_s = -\frac{I_1}{nd}$$

et donc

$$|MX^{n+}|_{el} = \frac{I - I_1}{nd}$$

2°) Pour $|M_{Hg}|_{el}$. — En appliquant la loi de Fick, la concentration en métal $|M_{Hg}|$ étant nulle et les constantes de diffusion de MX^{n+} et de M étant pratiquement égales : $d_{MX} \simeq d_M = d$

$$I = -nd|M_{Hg}|_{el} \quad \text{et} \quad |M_{Hg}|_{el} = -\frac{I}{nd}$$

L'expression (9) devient :

$$E = E_0^2 + \frac{0,059}{n} \log \frac{I - I_1}{I} - \frac{0,059}{n} \log |X|_s$$

à la demi-vague comme $I = \frac{I_1}{2}$:

$$E = E_0^2 - \frac{0,059}{n} \log |X|$$

et en tenant compte de (6) :

$$E = E_0^1 - \frac{0,059}{n} pK - \frac{0,059}{n} \log |X|$$

c étant la concentration initiale en M^{n+} , l'expression devient :

$$E = E_0^1 - \frac{0,059}{n} pK - \frac{0,059}{n} \log c(x - 1)$$

A partir de cette relation, connaissant c , x et E_0^1 , il est possible, par une mesure du potentiel apparent de demi-vague du système MX^{n+}/M , de déterminer la valeur de pK et par conséquent la constante de stabilité d'un complexe. Le graphe représentant la valeur de ce potentiel de demi-vague apparent en fonction de $\log(x - 1)c$ est une droite.

4. — METHODES INSTRUMENTALES ELECTROCHIMIQUES

Potentiométrie à intensité nulle.

La potentiométrie à intensité nulle s'adresse uniquement aux systèmes rapides (Voir p. 153) : elle consiste à déterminer le potentiel pris par une électrode plongée dans une solution dont la concentration en substance électro-active varie ; le potentiel pris par cette électrode est fonction de la concentration de ce composé électro-actif. En choisissant convenablement l'électrode, on peut ainsi suivre la concentration d'une substance à doser lors de réactions chimiques ou électrochimiques.

Dans le premier cas, le réactif titrant est ajouté à la burette (volumétrie potentiométrique).

Dans le second cas, le réactif peut être préparé au sein même du milieu réactionnel par une réaction électrochimique. Ainsi, la quantité de réactif préparé est fonction de la quantité d'électricité mise en oeuvre pour le produire (coulométrie potentiométrique).

La volumétrie potentiométrique est de loin la technique la plus utilisée.

Pour déterminer le potentiel pris par une électrode, il suffit de la coupler avec une *électrode de référence* plongeant dans la solution à étudier : il s'établit entre les deux électrodes une différence de potentiel.

Les deux électrodes sont reliées entre elles par un millivoltmètre. La différence de potentiel indiquée par celui-ci est la différence des potentiels de chacune des électrodes, indicatrice E_{ind} et de référence E_{ref} . A cette valeur s'ajoute

éventuellement un potentiel de jonction E_j qui a pour origine la dissymétrie de composition des deux compartiments constitués par la solution à étudier et l'électrode de référence.

$$E = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} + E_j$$

et

$$E_{\text{ind}} = E_{\text{ref}} + E - E_j$$

E_j peut être facilement rendu négligeable en choisissant convenablement la composition des liquides de jonction. Dans le cas contraire, celui-ci doit rester constant au cours des mesures ; nous le négligerons dans la suite.

Les millivoltmètres utilisés ont une grande résistance, et de ce fait, l'intensité du courant parcourant le circuit est pratiquement nulle. Le montage peut alors être considéré comme fonctionnant en circuit ouvert. *Il n'y a aucune consommation de substance aux électrodes* et la concentration est homogène dans toute la solution. Il est inutile d'utiliser un électrolyte indifférent. Le potentiel pris par l'électrode indicatrice est un potentiel d'équilibre.

En résumé, le dispositif expérimental est schématiquement le suivant :

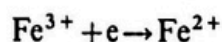
- 1) Une électrode indicatrice qui peut être soit une électrode attaquable, soit une électrode inattaquable.
- 2) Une électrode de référence qui prend un potentiel invariable quels que soient les milieux dans lesquels elle se trouve.
- 3) Un système électrique (galvanomètre) permettant d'enregistrer les variations de potentiel entre les deux électrodes.

Détermination des potentiels d'oxydo-réduction au cours des réactions. —

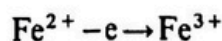
1) **Electrodes inattaquables.** — La solution à étudier est constituée par les formes oxydée et réduite d'un même couple oxydo-réducteur dans lequel est plongée une électrode inattaquable. C'est le cas par exemple d'une solution contenant des ions ferreux Fe^{2+} et ferriques Fe^{3+} , l'électrode indicatrice étant un fil de platine.

A l'électrode, plusieurs réactions se produisent :

a) la forme oxydée se réduit en captant des électrons. L'électrode joue le rôle de cathode et il apparaît une intensité I_c :



b) la forme réduite s'oxyde en cédant des électrons. L'électrode joue le rôle d'anode et il apparaît une intensité I_a :



De plus un courant résiduel d'intensité I_r apparaît, dû essentiellement aux impuretés et à l'oxygène dissous.

Le potentiel pris par l'électrode est fonction de l'importance de ces trois

courants dont la somme est nulle puisqu'il ne passe aucun courant dans le circuit :

$$I = I_a + I_c + I_r = 0$$

Le potentiel pris par l'électrode E n'est voisin du potentiel d'équilibre que si I_a est très peu différent de I_c :

$$I_a \simeq -I_c$$

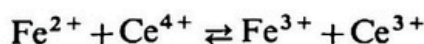
Dans ces conditions, le courant résiduel doit être négligeable vis-à-vis de I_a ou de I_c :

$$I_r \ll I_a \simeq -I_c$$

La valeur du courant résiduel ne variant pratiquement pas, il en résulte que les concentrations en forme oxydée et réduite du couple oxydo-réducteur doivent être suffisamment élevées. Le potentiel est alors donné par l'équation de Nernst :

$$E = E_o + \frac{0,059}{n} \log \frac{|\text{Ox}|}{|\text{Red}|}$$

APPLICATION. — Considérons le dosage d'un sel ferreux par une solution cérrique :



Il s'agit de systèmes rapides ; compte tenu des valeurs des potentiels normaux des systèmes en présence $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, la réaction est pratiquement totale de gauche à droite.

Dans ces conditions, on peut estimer qu'avant le point d'équivalence l'addition d'une certaine quantité d'ions cérriques entraîne immédiatement la transformation d'une quantité équivalente d'ions ferreux à l'état ferrique et que dans le milieu, ne se trouvent que des ions Fe^{2+} , Fe^{3+} et Ce^{3+} .

Le potentiel pris par l'électrode indicatrice inattaquable (électrode de platine) est uniquement fonction des quantités respectives en fer ferreux et en fer ferrique. Ce potentiel est donné par l'équation de Nernst :

$$E = E_o + 0,059 \log \frac{|\text{Fe}^{3+}|}{|\text{Fe}^{2+}|}$$

Au départ, avant l'addition de la première goutte de solution cérrique le milieu contient une forte concentration en fer ferreux Fe^{2+} et une concentration négligeable en fer ferrique Fe^{3+} .

La solution est très réductrice et le potentiel n'est plus donné par la loi de Nernst, la concentration en forme oxydée Fe^{3+} trop faible pour donner à I_c une valeur suffisante. I_c est alors négligeable devant la valeur de I_a et I_r . Le

potentiel mesuré est fixé par la relation $I_a + I_r = 0$ qui est indépendante de la concentration en forme oxydée Fe^{3+} .

Il apparaît un potentiel limite. On estime que pour des concentrations inférieures à 10^{-4} M, une électrode cesse d'indiquer un potentiel voisin du potentiel d'équilibre. Lorsqu'on ajoute l'oxydant Ce^{4+} , l'électrode indique le potentiel d'équilibre à partir du moment où la quantité d'ions Fe^{3+} apparue est suffisante. La concentration 10^{-4} M en Fe^{3+} est très rapidement atteinte et dès la première goutte de solution cérique ajoutée, l'électrode prend un potentiel pratiquement égal au potentiel d'équilibre.

Au fur et à mesure de l'addition de solution cérique, la concentration en ions ferriques Fe^{3+} augmente. Lorsque la quantité d'ions cériques Ce^{4+} ajoutée a oxydé la moitié des ions ferreux Fe^{2+} initialement présents dans la solution les concentrations en ions ferreux Fe^{2+} et en ions ferriques Fe^{3+} sont égales. Le potentiel à demi réaction est égal au potentiel normal du système $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$: ce potentiel est indépendant des concentrations, et donc de la concentration initiale en ions ferreux (Fig. 54) :

$$E = E_0 = +0,77 \text{ volt}$$

Au point d'équivalence, le mélange ne renferme que des ions ferriques Fe^{3+} et des ions cériques Ce^{3+} , et le système présente un potentiel peu stable (potentiel mixte), principalement fonction du courant résiduel. Ce potentiel a peu de chance de correspondre à la valeur théorique :

$$E_{\text{eq}} = \frac{E_0^1 + E_0^2}{2} = \frac{0,77 + 1,60}{2} = +1,185 \text{ volt}$$

Il est de même pour toute la portion de courbe autour du point d'équivalence. Avant ce point, la concentration en fer ferreux Fe^{2+} est trop faible et, après ce point, la concentration en ions cériques Ce^{4+} est trop faible (inférieure à 10^{-4} M). Cette portion de courbe est d'autant plus étendue que les concentrations sont plus faibles : il y a avantage à opérer avec des solutions aussi concentrées que possible. L'utilisation de solutions de concentrations inférieures à 10^{-4} M est pratiquement impossible. Après le point d'équivalence, il existe un léger excès d'ions cériques Ce^{4+} alors qu'il n'existe plus d'ions ferreux Fe^{2+} . Dans ces conditions, pratiquement, le potentiel pris par l'électrode est uniquement fonction des concentrations relatives en ions cériques Ce^{4+} et cériques Ce^{3+} .

Il en résulte que la courbe représentative obtenue en plaçant en ordonnées les potentiels enregistrés, et en abscisses les volumes de réactif titrant ajoutés prend une allure particulière.

La zone AB correspond à une brusque variation du potentiel pour une très faible quantité de réactif titrant ajoutée : elle correspond au point d'équivalence.

Lorsque la quantité d'ions cériques Ce^{4+} ajoutés est égale à 2 fois la quantité initiale d'ions ferreux Fe^{2+} initialement présents, dans la solution, les

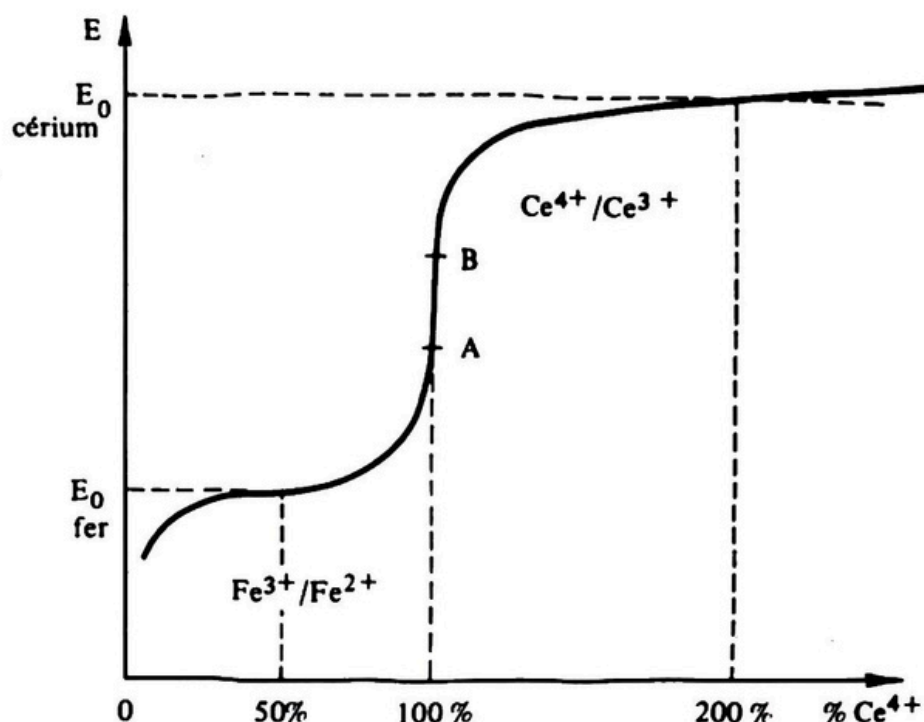


FIGURE 54. — Variation du potentiel au cours du dosage des ions Fe^{2+} par les ions Ce^{4+} .

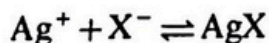
concentrations en ions céreux Ce^{3+} et cériques Ce^{4+} sont égales, le potentiel est indifférent aux concentrations et égal au potentiel normal du système $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$:

$$E = E_o^2 = + 1,60 \text{ volt}$$

2) Electrodes attaquables. — Une électrode attaquable est une électrode métallique qui prend un potentiel d'équilibre fonction de la concentration, dans la solution, en ions métalliques correspondants. Par exemple, une électrode d'un métal M en présence d'ions M^{n+} prend un potentiel donné par l'équation de Nernst :

$$E = E_o + \frac{0,059}{n} \log |\text{M}^{n+}|$$

APPLICATION : DOSAGES ARGENTOMÉTRIQUES. — Lorsqu'à une solution contenant des ions halogénure X^- on ajoute une solution de nitrate d'argent, il apparaît un précipité d'halogénure d'argent AgX :



Dès la première apparition de précipité d'halogénure d'argent la relation définissant le produit de solubilité est vérifiée :

$$|\text{Ag}^+| \times |\text{X}^-| = s_{\text{AgX}} \quad (1)$$

Il est alors possible de définir l'état ionique du milieu en considérant seulement la concentration en ions argentiques Ag^+ et, par conséquent, par le pAg.

Les relations suivantes sont vérifiées, tant qu'il existe de l'halogénure d'argent précipité dans la solution, en équilibre avec les ions argentiques et halogénure Ag^+ et X^- : $\log|Ag^+| + \log|X^-| = \log s_{AgX}$ ou $pAg + pX = ps$.

Considérons le titrage d'une solution 0,1 M de chlorure de sodium par une solution de nitrate d'argent suffisamment concentrée pour pouvoir négliger les variations de volume au cours de l'opération, et celui d'une solution 0,1 M d'iodure de potassium dans les mêmes conditions.

Les valeurs de pAg , pCl et pI sont données dans le tableau 19.

TABLEAU 19. — Variation des pAg , pI et pCl au cours du titrage de solutions d'iodures et de chlorures en solution 0,1 M.

% Ag^+ ajouté	pCl	pAg	pI	pAg
0	1,0		1,0	
50	1,3	8,45	1,3	15,0
90	2,0	7,75	2,0	14,3
95	2,3	7,45	2,3	14,0
99	3,0	6,75	3,0	13,3
99,8	3,7	6,05	3,7	12,6
99,9	4,0	5,75	4,0	12,3
100	4,9	4,9	8,2	8,2
100,1	5,75	4,0	12,3	4,0
100,2	6,05	3,7	12,6	3,7
101	6,75	3,0	13,3	3,0
105	7,45	2,3	14,0	2,3

REMARQUES. — 1°) On considère que le réactif titrant a une concentration telle que le volume ne varie pratiquement pas au cours du dosage.

2°) Les pourcentages de Ag^+ ajoutés sont exprimés par rapport à la quantité de Cl^- ou de I^- présents avant le début du dosage.

Dans chacun des dosages, les concentrations en Ag^+ , Cl^- et I^- sont liées par les relations :

$$|Ag^+| \times |I^-| = 4,5 \cdot 10^{-17} \quad \text{et} \quad |Ag^+| \times |Cl^-| = 1,8 \cdot 10^{-10} \quad (2)$$

ou

$$pAg + pI = 16,35 \quad \text{et} \quad pAg + pCl = 9,75 \quad (3)$$

Dans chacune des solutions, avant la première addition de nitrate d'argent, les concentrations I^- et Cl^- sont égales à 0,1 M : $pCl = pI = 1$.

En raison de la grande insolubilité des halogénures d'argent, on peut alors considérer :

$$\text{à } 50\% \text{ de la réaction } |Cl^-| = |I^-| = 0,05 \text{ M} \quad pCl = pI = 1,3$$

$$\text{à } 90\% \text{ de la réaction } |Cl^-| = |I^-| = 0,001 \text{ M} \quad pCl = pI = 2$$

$$\text{à } 99\% \text{ de la réaction } |Cl^-| = |I^-| = 0,0001 \text{ M} \quad pCl = pI = 3$$

Au point d'équivalence dans le cas de la solution de chlorure de sodium

$$|\text{Ag}^+| = |\text{Cl}^-| = \sqrt{s_{\text{AgCl}}} \quad \text{et} \quad p\text{Ag} = p\text{Cl} = \frac{1}{2} p s_{\text{AgCl}} = 4,9$$

et pour la solution d'iodure de potassium :

$$|\text{Ag}^+| = |\text{I}^-| = \sqrt{s_{\text{AgI}}} \quad \text{et} \quad p\text{Ag} = p\text{I} = \frac{1}{2} p s_{\text{AgI}} = 8,2$$

Après le point d'équivalence, si l'on continue l'affusion de nitrate d'argent, $p\text{Cl}$ et $p\text{I}$ ne varient plus d'une manière parallèle, alors que les $p\text{Ag}$ dans chacune des solutions sont identiques : les courbes représentant les $p\text{Ag}$ sont pratiquement des courbes de dilution pour les ions $|\text{Ag}^+|$.

Les valeurs de $p\text{Cl}$ et $p\text{I}$ correspondantes sont déduites des équations (2) et (3).

Pratiquement, le calcul des $p\text{Ag}$ s'effectue d'une manière identique à celle qui a permis de calculer les $p\text{Cl}$ et $p\text{I}$, avant le point d'équivalence.

Comme les $p\text{Ag}$ obtenus sont alors identiques pour les deux solutions la variation de $p\text{Ag}$ au voisinage du point d'équivalence est d'autant plus importante que le produit de solubilité du sel d'argent précipité est plus faible (tableau 19).

Le $p\text{Ag}$ d'une solution est facilement déterminé en utilisant une électrode indicatrice d'argent et une électrode de référence (voir page 178) qui peut être :

- soit une électrode au calomel avec pont de nitrate de potassium (en raison de la possibilité de pollution de la solution par les ions halogénures d'une électrode classique) ;
- soit une électrode au chlorure d'argent.

a) *Potentiel au point d'équivalence.* — La valeur du potentiel de l'électrode d'argent est donnée par l'équation de Nernst :

$$E = E_0 + 0,059 \log |\text{Ag}^+|$$

ou encore

$$E = E_0 - 0,059 p\text{Ag} \text{ (à } 25^\circ\text{C)}$$

Le potentiel normal du système Ag^+/Ag^0 étant de +0,80 volt, les potentiels au point d'équivalence dans le cas des différents halogénures sont les suivants :

$$E = E_0 + 0,059 \log \sqrt{s_{\text{AgX}}} = E_0 - (0,059 \times \frac{1}{2} p s_{\text{AgX}})$$

$$\text{soit pour les chlorures : } 0,80 - 0,059 \times 4,9 \simeq +0,51 \text{ volt}$$

$$\text{bromures : } 0,80 - 0,059 \times 6,65 \simeq +0,41 \text{ volt}$$

$$\text{iodures : } 0,80 - 0,059 \times 8,2 \simeq +0,32 \text{ volt}$$

Dans la pratique, les potentiels enregistrés sont la différence entre le potentiel de l'électrode d'argent et celui de l'électrode de référence, si on néglige les potentiels de jonction.

b) *Dosage d'un mélange d'halogénures.* — Lors du dosage d'un mélange d'halogénures, la courbe de précipitation des iodures ou des bromures va être

modifiée, alors que celle des chlorures ne subira pas de changement, le produit de solubilité du chlorure d'argent étant le plus faible des trois (Fig. 55).

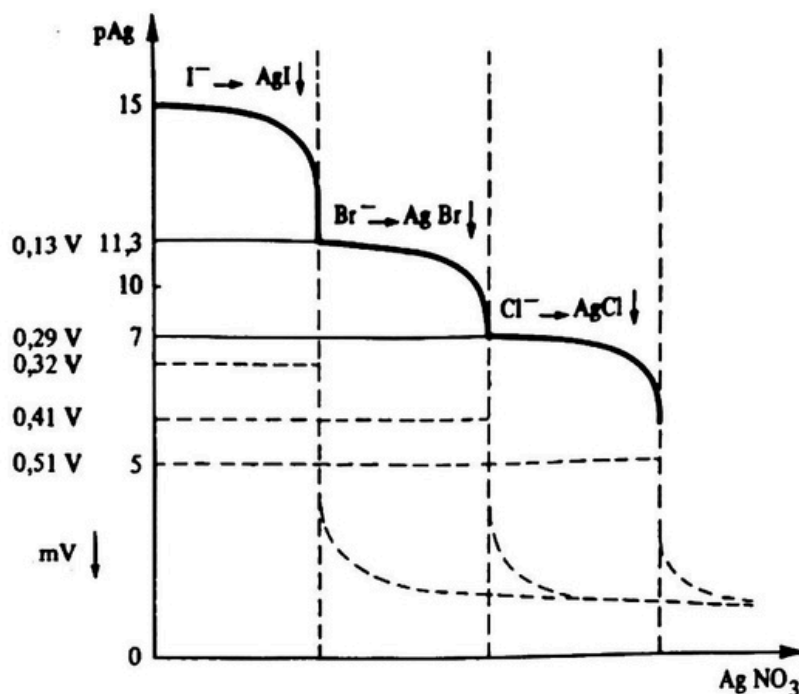


FIGURE 55

Dans le cas général, à tout moment la relation donnant le produit de solubilité doit être vérifiée pour tous les halogénures en présence :

$$[\text{Ag}^+] \times [\text{X}^-] = s_{\text{AgX}}$$

et le potentiel de l'électrode d'argent est donné par l'expression :

$$E = E_0 + 0,059 \log [\text{Ag}^+] = E_0 + 0,059 \log \frac{s_{\text{AgX}}}{[\text{X}^-]}$$

Dans le cas d'un mélange des trois halogénures, I^- , Br^- et Cl^- à la concentration 0,1 M (10^{-1} M) pour chacun des halogénures, l'addition d'une goutte de nitrate d'argent entraîne la formation d'un précipité et la relation (1) est vérifiée pour l'halogénure qui précipite.

En raison de la valeur des produits de solubilité, l'iodure d'argent précipite le premier, ensuite le bromure, puis le chlorure d'argent.

Lorsque AgI précipite, en appliquant l'équation (2), la concentration en ions Ag^+ est égale à :

$$[\text{Ag}^+] = \frac{s_{\text{AgI}}}{10^{-1}} = \frac{4,5 \times 10^{-17}}{10^{-1}} = 4,5 \times 10^{-16} = 10^{-15,35}$$

de même lorsque AgBr et AgCl précipitent :

— pour les bromures :

$$|Ag^+| = \frac{s_{AgBr}}{10^{-1}} = \frac{5 \times 10^{-13}}{10^{-1}} = 5 \times 10^{-12}$$

— pour les chlorures :

$$|Ag^+| = \frac{s_{AgCl}}{10^{-1}} = \frac{1,8 \times 10^{-10}}{10^{-1}} = 10^{-8,75}$$

c) *Potentiels apparents au point d'équivalence.* — Le potentiel théorique au point d'équivalence dans le cas du mélange des trois halogénures se déduit des résultats précédents.

1°) Pour les dosages des iodures, le point d'équivalence apparent correspond au début de la précipitation des bromures :

$$E = 0,80 + 0,059 \log 5 \times 10^{-12} = +0,13 \text{ volt}$$

2°) Pour les dosages des bromures, le point d'équivalence apparent correspond au début de la précipitation des chlorures :

$$E = 0,80 + 0,059 \log 10^{-8,75} = +0,29 \text{ volt}$$

3°) Pour le dosage des chlorures, le point d'équivalence apparent correspond au point d'équivalence théorique puisque le chlorure d'argent a le produit de solubilité le plus grand. la précipitation du chlorure d'argent n'est pas perturbée :

$$E = 0,80 + 0,059 \log \sqrt{s_{AgCl}} = 0,80 + 0,059 \log \sqrt{1,8 \cdot 10^{-10}} = +0,51 \text{ volt}$$

d) *Calcul de l'erreur au point d'équivalence.* — Pour les chlorures aucune erreur n'intervient. En reprenant l'exemple précédent où la concentration en chacun des halogénures est égale à 0,1 M, pour les iodures, le point d'équivalence apparent se situe au potentiel de +0,13 volt, ce qui correspond à une concentration en ions argent Ag^+ égale à 5×10^{-12} , alors que le point d'équivalence théorique doit se trouver au potentiel de +0,32 volt, ce qui correspond à une concentration en ions argent Ag^+ :

$$|Ag^+| = \sqrt{4,5 \cdot 10^{-17}} = 0,66 \cdot 10^{-8}$$

La concentration en ions iodures I^- au point d'équivalence apparent est égale à :

$$|I^-| = \frac{s_{AgI}}{|Ag^+|} = \frac{4,5 \cdot 10^{-17}}{5 \cdot 10^{-12}} = 9 \cdot 10^{-6}$$

L'erreur est pratiquement toujours négligeable.

3) **Mesure électrométrique du pH.** — Le pH est défini comme le logarithme décimal changé de signe de l'activité en proton :

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$$

en confondant activité et concentration :

$$\text{pH} = -\log |\text{H}^+|$$

1°) **ELECTRODE D'HYDROGÈNE.** — Une électrode d'hydrogène est constituée d'une lame de platine sur laquelle a été déposé par voie électrolytique, du platine finement divisé. Cette électrode est saturée de gaz hydrogène par barbotage de celui-ci au contact de l'électrode. Dans ces conditions, l'électrode fonctionne comme une électrode constituée par de l'hydrogène H_2 .

En considérant le système $\text{H}_2/2\text{H}^+$ dont le potentiel normal est fixé arbitrairement à 0,000 volt, la loi de Nernst appliquée à la concentration en protons permet le calcul du potentiel pris par l'électrode d'hydrogène :

$$E = E_0 + 0,059 \log |\text{H}^+| \quad \text{ou} \quad E = E_0 + \frac{RT}{F} \log |\text{H}^+|$$

à partir de ces expressions :

$$E = -0,059 \text{ pH (à } 25^\circ\text{C)} \quad \text{ou} \quad E = -0,0001982 \times T \times \text{pH}$$

et en convertissant en degrés centigrades :

$$E = -0,0001982 \times (t + 273) \times \text{pH} \quad (4)$$

Le montage théoriquement le plus simple serait de coupler à l'électrode d'hydrogène indicatrice trempant dans la solution dont on désire mesurer le pH une électrode de référence constituée par une autre électrode d'hydrogène plongeant dans une solution de protons d'activité égale à 1, les deux solutions étant reliées par un pont conducteur.

L'électrode de référence aurait un potentiel égal à 0,000 volt par définition (électrode standard) :

$$E = -0,059 \log a_{\text{H}^+} = 0,000 \text{ volt}$$

et le potentiel indiqué par le galvanomètre serait relié au pH par l'expression (4). Les électrodes d'hydrogène sont très difficiles à manipuler et il est préférable d'utiliser comme électrode de référence, par exemple, soit une électrode au calomel, soit une électrode au chlorure d'argent et comme électrode indicatrice, une électrode de verre.

2°) ELECTRODES DE RÉFÉRENCE. — Une électrode de référence est une électrode présentant un potentiel défini, indépendant de la composition de la solution dans laquelle elle plonge : c'est en réalité une pile qui est plongée dans la solution à étudier, le contact étant assuré par un pont conducteur ne permettant pas d'échange de substance entre l'électrode et la solution.

a) *Electrode au calomel.* — Une électrode au calomel est constituée de la chaîne suivante :



Le potentiel de cette électrode est fonction de la concentration de la solution de chlorure de potassium. Trois concentrations sont habituellement utilisées, 0,1 M, 1,0 M et 3,5 M (solution saturée). Cette dernière est la plus courante.

Les potentiels à 25° C sont les suivants :

solution 0,1 M :	+ 0,3371 volt
1,0 M :	+ 0,2846 volt
3,5 M (saturée) :	+ 0,2458 volt

b) *Electrode au chlorure d'argent.* — Une électrode au chlorure d'argent est constituée par la chaîne suivante :



Le fil d'argent ou un fil de platine argenté, recouvert par voie électrolytique d'une fine couche de chlorure d'argent, plonge dans une solution de chlorure de potassium. Les concentrations utilisées sont habituellement 0,1 M et 3,5 M (saturée). Les potentiels à 25° C sont les suivants :

solution 0,1 M :	+ 0,290 volt
3,5 M (saturée) :	+ 0,199 volt

La réalisation d'une mesure de pH utilisant une de ces électrodes de référence peut être schématisée de la manière suivante.

Dans la solution à étudier plongent une électrode d'hydrogène et une électrode de référence, les deux électrodes étant reliées à un potentiomètre. En négligeant les potentiels de jonction :

$$E = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}}$$

3°) ELECTRODE DE VERRE. — Lorsqu'on interpose entre deux solutions une membrane de verre perméable aux cations, celle-ci joue le rôle d'échangeur d'ions ; s'il existe entre les deux solutions une dissymétrie de concentration

pour un cation monovalent, il apparaît un potentiel dont la valeur est donnée par l'équation de Nernst :

$$E = \frac{RT}{F} \text{Log} \frac{a'_i}{a''_i}$$

a'_i et a''_i étant les activités respectives du cation M^+ dans chacune des solutions. Le nombre d'électrons mis en jeu est égal à 1 ($n = 1$) puisque la membrane ne réagit pratiquement qu'aux seuls cations monovalents.

La perméabilité étant très faible, les activités a'_i et a''_i sont constantes. En réalité, tous les cations monovalents présents interviennent mais en choisissant convenablement la composition du verre, la sélectivité pour un ion déterminé peut être rendue excellente. C'est le cas, en particulier pour les protons. Dans ce cas particulier, on peut écrire :

$$E = \frac{RT}{F} \text{Log} \frac{a'_{H^+}}{a''_{H^+}}$$

Si la solution dont l'activité figure au dénominateur a une activité égale à 1 la relation devient :

$$E = \frac{RT}{F} \text{Log} a'_{H^+}$$

ou encore à 25°C :

$$E = -0,059 \text{ pH}$$

Il suffit donc de disposer d'une enceinte close contenant une solution acide dont l'activité du proton est égale à 1 pour avoir une électrode de verre dont le potentiel de membrane est directement fonction du pH de la solution dans laquelle elle est plongée (Fig. 56).

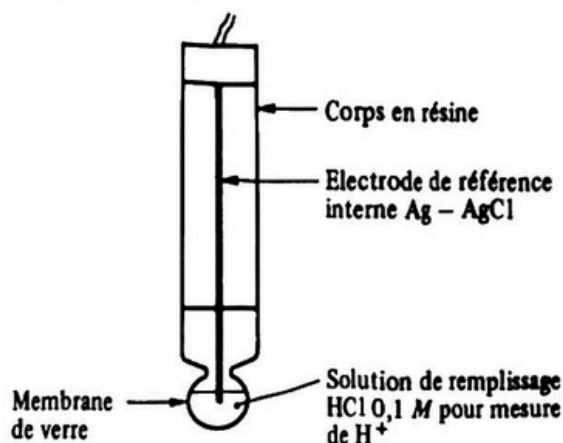
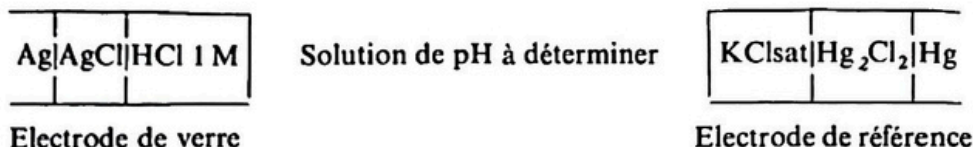


FIGURE 56. — Schéma théorique d'une électrode de verre.

Dans la solution acide étalon, plonge une électrode au chlorure d'argent. Lorsqu'une telle électrode est utilisée pour déterminer le pH d'une solution, elle

doit être couplée à une électrode de référence. Si celle-ci est une électrode au calomel, on a par exemple la séquence :



Le potentiel enregistré est donc fonction des potentiels de l'électrode au chlorure d'argent et de l'électrode au calomel, et du potentiel prenant naissance en raison de la dissymétrie de concentration en proton de part et d'autre de la membrane. Il y a lieu de tenir compte des potentiels de jonction.

Les membranes de verre sont des aluminosilicates et selon la teneur respective en oxyde de sodium Na₂O et en alumine Al₂O₃ la sensibilité aux ions Na⁺ et K⁺ est variable. La constante de sélectivité pour le potassium n'est jamais très bonne. Dans le cas des mesures de pH, la principale interférence est due à l'ion Na⁺. Pour cette raison, les déterminations de pH extrêmes en milieu alcalin demandent des précautions particulières de manière à éviter cette interférence. On utilise alors des verres spéciaux à haute teneur en oxyde de lithium Li₂O.

La détermination du pH utilise toujours des méthodes comparatives. L'étalonnage de l'appareil est effectué en utilisant des solutions tampons de pH connu.

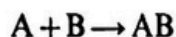
L'utilisation d'une électrode de verre neuve nécessite une hydratation préalable du verre par immersion pendant plusieurs heures dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique. La conservation doit s'effectuer dans l'eau distillée de manière à éviter la dessiccation de la membrane.

Ampérométrie

Les techniques ampérométriques font appel à des mesures d'intensité, le potentiel étant maintenu constant pendant la durée du dosage. En général, ce potentiel est choisi de telle sorte que l'intensité observée corresponde au courant limite de diffusion. L'intensité est alors directement proportionnelle à la concentration en substance électroactive dans les conditions de la micro-électrolyse :

$$i = dc_s \quad (\text{Voir p. 159 loi de Fick})$$

Soit à doser un composé A à l'aide d'un réactif B :

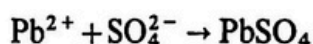


Au cours du dosage, la concentration en A diminue et l'intensité parcourant le circuit diminue pour théoriquement s'annuler au moment où, au point d'équivalence, la concentration en A est pratiquement nulle. Si on représente les

variations de i en fonction de la quantité de B ajoutée, on obtient théoriquement une droite (on considère que l'affusion du réactif titrant ne modifie pas le volume). Le point d'équivalence est matérialisé par un changement de pente de la droite. Au delà du point d'équivalence, si le réactif B n'est pas électroactif au potentiel imposé, l'intensité reste constante. Si le réactif est électroactif, sa concentration augmente lorsqu'on en ajoute un excès et l'intensité varie à nouveau linéairement. Une courbe ampérométrique se compose donc théoriquement de deux droites qui se coupent au point d'équivalence.

Pratiquement, en raison des variations de volume au cours du titrage et du fait que la réaction n'est pas généralement rigoureusement quantitative, les courbes présentent un « arrondi » et une extrapolation des parties linéaires est nécessaire pour déterminer le point d'équivalence. Il faut utiliser des réactifs aussi concentrés que possible pour limiter le phénomène de dilution. Les courbes peuvent prendre plusieurs aspects (Fig. 57).

1°) *L'un des composés n'est pas électroactif.* — a) *Le composé à doser est électroactif et le réactif titrant n'est pas électroactif.* — C'est le cas par exemple du dosage du plomb par les ions sulfate :



Avant le point d'équivalence, il y a réduction du plomb :

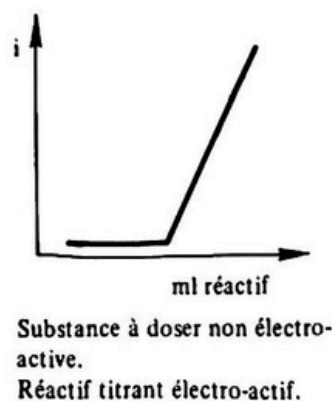
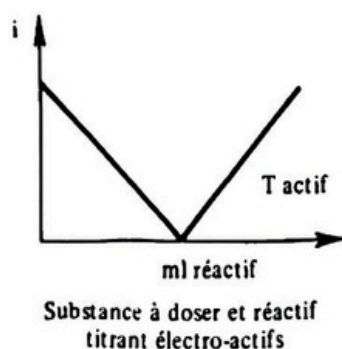
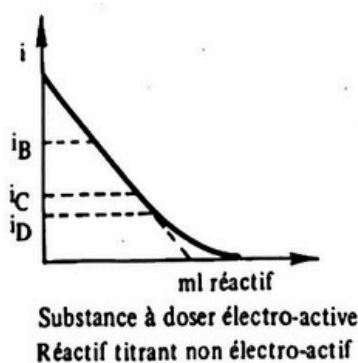
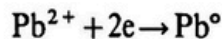


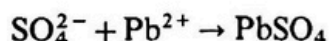
FIGURE 57. — Aspect des courbes ampérométriques.

Après le point d'équivalence, les ions sulfate SO_4^{2-} ne sont ni oxydables ni réductibles.

Au point d'équivalence, l'intensité est théoriquement égale à zéro et la courbe matérialisant la valeur de l'intensité en fonction de la quantité de réactif titrant rejoint l'axe des abscisses à ce point d'équivalence.

En pratique, étant donné la présence d'un courant résiduel, l'intensité ne s'annule pas totalement et la courbe se rapproche de l'axe des abscisses. Une telle courbe, pour être exploitable, doit être prolongée jusqu'à l'axe des abscisses.

b) **Le composé à doser n'est pas électroactif et le réactif titrant est électroactif.** — C'est le cas inverse du précédent. La courbe prend un aspect symétrique à celui obtenu dans le cas où la substance à doser est électroactive et le réactif titrant non électroactif. C'est le cas du dosage des ions sulfate par le plomb :



2°) **Les deux composés sont électroactifs.** — a) **Le composé à doser et le réactif titrant sont tous deux réductibles.** — Les intensités enregistrées avant et après le point d'équivalence sont de même signe. Avant le point d'équivalence, la concentration en corps à doser diminue et l'intensité diminue comme dans le cas précédent. C'est le cas du dosage du plomb par les ions bichromate :

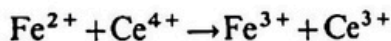


Après le point d'équivalence, les ions bichromate fournissent une intensité de réduction qui augmente en fonction de l'excès de réactif titrant :



La pente des deux droites est différente, le nombre d'électrons mis en jeu dans chaque réaction électrochimique étant différent.

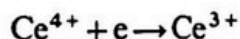
b) **Le composé à doser et le réactif titrant sont respectivement oxydable et réductible (ou inversement).** — Les intensités enregistrées avant et après le point d'équivalence sont de signe contraire. C'est le cas du dosage fer (II) par le cérium (IV) :



En fixant convenablement le potentiel, avant le point d'équivalence il y a oxydation du fer (II) :



après le point d'équivalence il y a réduction du cérium (IV) :



Réalisation pratique des dosages ampérométriques. – Le réactif titrant doit être ajouté en solution aussi concentrée que possible, de manière à limiter les variations de volume au cours du titrage. S'il en était autrement, l'aspect des courbes serait modifié et des corrections de volume compliqueraient sérieusement le dosage.

Il est indispensable d'utiliser un électrolyte indifférent puisque l'intensité n'est pas nulle. L'électrode de mercure à goutte ou l'électrode de platine tournante sont généralement utilisées.

Polarographie

La polarographie est un procédé d'analyse électrochimique basé sur l'interprétation des courbes intensité-potentiel [$I = f(E)$].

En polarographie classique, les conditions de l'électrolyse sont les suivantes :

- la substance à doser doit se trouver en faible concentration (10^{-3} à 10^{-5} M) ; au-dessous de cette concentration, l'intensité de diffusion est de l'ordre de grandeur de l'intensité résiduelle ;

- le milieu doit contenir un électrolyte indifférent à une concentration environ cent fois supérieure à celle de la substance à doser.

Le dispositif le plus simple permettant une analyse polarographique peut être schématisé de la façon suivante (Fig. 58) :

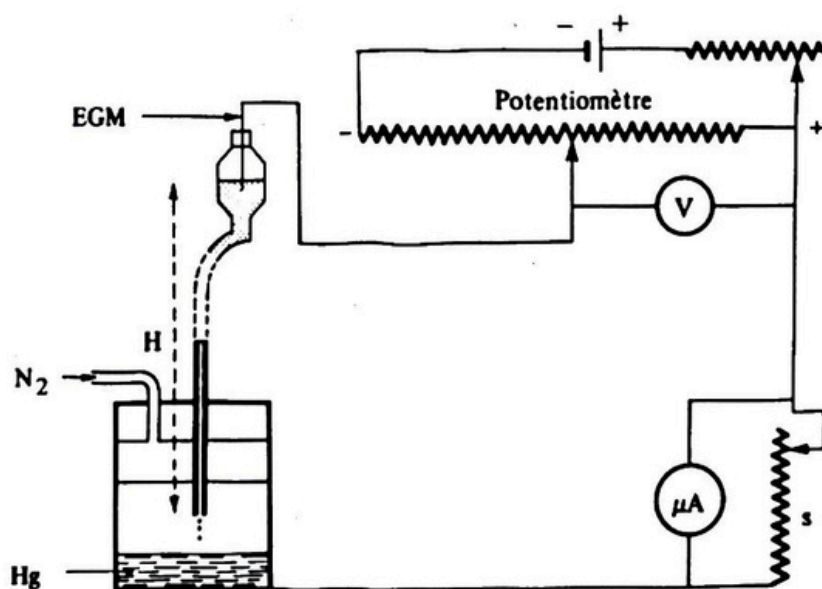


FIGURE 58. — Schéma théorique d'un polarographe.

1) Une source électrique dont la tension peut être réglée grâce à un potentiomètre est reliée à deux électrodes d'un type particulier :

a) Une électrode de faible surface est constituée par une goutte de mercure qui s'écoule d'un capillaire terminant un réservoir contenant du mercure. Cette

électrode (cathode) présente une faible surface. Le renouvellement du mercure est continu et permet la bonne marche de l'électrolyse en empêchant le dépôt à la surface de l'électrode de la substance électrolysée, dont la présence modifierait la nature de la cathode.

b) Une électrode de grande surface par rapport à celle de l'électrode précédente (plusieurs cm^2 de surface) peut être constituée par une large couche de mercure, ou une électrode au calomel : ces électrodes sont pratiquement impolarisables.

2) Un voltmètre disposé aux bornes de ces électrodes permet de connaître la tension appliquée d'une façon régulière, tandis qu'un galvanomètre placé en série permet de vérifier l'intensité du courant qui traverse le circuit.

A l'aide de ce dispositif, il est possible, pour une substance donnée électro-réductible dans les conditions expérimentales respectées, à une concentration donnée, de tracer la courbe intensité-potentiel correspondante. Il est également possible d'utiliser, à la place de l'électrode à goutte de mercure, une électrode de platine tournante, mais les caractéristiques des polarogrammes sont légèrement différentes.

Aspect des tracés polarographiques. – La vitesse de diffusion aux électrodes d'une substance électroactive conditionne le débit du courant dans le circuit et la loi de Fick permet de calculer, dans le cas particulier où la concentration au niveau de l'électrode en substance électroactive est nulle la valeur de l'intensité limite de diffusion : $I = n d c_s$.

La valeur de cette intensité limite est proportionnelle à la concentration en substance électroactive (Fig. 59).

Dans le cas où plusieurs substances électro-réductibles par exemple se

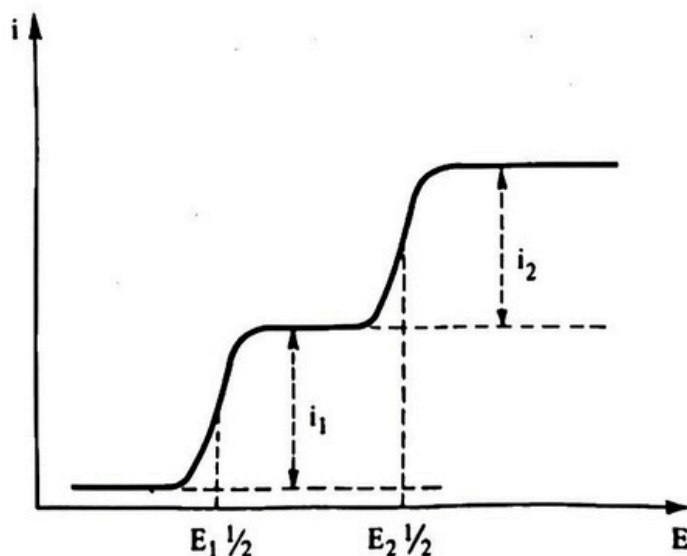


FIGURE 59. — Tracé polarographique pour deux substances électroactives.

trouvent mélangées, à condition que les potentiels de demi-vague soient suffisamment différents, chaque substance interviendra dans les réactions électrochimiques, successivement ; de ce fait, on pourra déterminer l'intensité des courants de diffusion pour chacune des substances et les potentiels de demi-vague correspondants. Pour que les vagues soient nettement séparées, la différence entre les potentiels normaux des deux systèmes doit être supérieure à 0,25 volt environ.

Pour un système rapide, le potentiel de demi-vague est indépendant de la concentration de la substance et ne dépend que de la nature du potentiel du système oxydo-réducteur formé par la substance sous forme oxydée et sous forme réduite.

Ce potentiel de demi-vague permet donc d'identifier une substance soumise à la réaction électrochimique : pour cette valeur du potentiel, la courbe intensité-potential présente une inflexion.

Dans le cas d'un système lent, il est nécessaire de considérer deux potentiels de demi-vague, un potentiel d'anode et un potentiel de cathode.

Le tracé polarographique est souvent perturbé par la présence d'un courant résiduel non négligeable. Celui-ci est la somme d'un courant faradaïque et d'un courant capacitif. $I_r = I_f + I_c$.

Le courant faradaïque résulte de la réaction d'impuretés telles que l'oxygène dissous qui peut se réduire ou d'ions métalliques parasites. Le dégazage des solutions par barbotage d'azote pur et l'utilisation de réactifs d'une bonne pureté permet de limiter l'interférence de ce type de courant.

Le courant capacitif est lié à la nature de l'électrode à goutte de mercure. Elle est constituée d'un tube capillaire relié à un réservoir de mercure en charge. Le mercure s'écoule par le tube capillaire : il se forme une goutte de mercure à l'extrémité de ce tube capillaire. La goutte se détache lorsque son poids est supérieur aux forces qui la retiennent au tube par capillarité.

La surface de la goutte varie constamment de sa naissance (surface de la section du tube capillaire) jusqu'au moment où elle se détache (surface maximum). Cette surface est donc sans cesse renouvelée.

Une goutte de mercure a tendance à adsorber les ions négatifs et il existe sur toute la surface une double charge électrique de grande capacité. Toute variation de potentiel entraîne une charge ou une décharge du condensateur ainsi formé.

Enfin le tracé polarographique peut être perturbé par l'apparition d'un maximum de courant dû à des phénomènes d'adsorption à la surface de la goutte de mercure et à des effets complexes liés à la chute des gouttes de mercure.

Nous avons vu que l'ensemble de cette courbe constitue la vague polarographique à partir de laquelle il est possible de déterminer pratiquement :

- a) la valeur de l'intensité du courant limite de diffusion ;
- b) le potentiel de demi-vague, c'est-à-dire le potentiel correspondant à une valeur de l'intensité égale à la moitié de celle de l'intensité du courant de diffusion.

Dans le cas de l'électrode à goutte de mercure, la formule d'Ilkovic donne la valeur de l'intensité de diffusion en fonction de différents paramètres :

$$i = 606nD^{1/2}cm^{2/3}t^{1/6}$$

où n représente le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction électrochimique considérée ; D est le coefficient de diffusion des ions réductibles (par cm^2 d'électrode en seconde⁻¹) ; c est la concentration de la substance électrolysée en millimoles ; m est le poids du mercure s'écoulant par seconde (vitesse de chute) ; t est la durée de vie d'une goutte de mercure (en seconde).

Dans ces conditions, la valeur de l'intensité est donnée en microampères. Cette formule d'Ilkovic est un cas particulier de la loi de Fick appliqué à l'intensité de diffusion : $I = ndc_s$. Comme cette intensité limite est fonction de la concentration en substance électroactive, d'après la formule d'Ilkovic, il suffit théoriquement d'apprécier la valeur de celle-ci pour calculer la concentration en substance à doser.

Applications pratiques. – Les courbes représentées dans la Fig. 59 sont schématiques et dans la pratique il intervient différents phénomènes qui viennent troubler les mesures (courant résiduel, maximum de courant).

Les zones de potentiel utilisables en polarographie sont fonction de la nature du solvant et de l'électrode utilisée : le solvant peut être oxydé ou réduit à l'électrode ; on est en présence du phénomène de barrière du solvant. De plus, il est nécessaire de priver le milieu d'oxygène qui est susceptible de fournir une vague parasite : il suffit de faire barboter dans le milieu, de l'azote pendant un temps suffisant.

Etant donné les différents paramètres intervenant, la méthode absolue reposant sur l'application de la formule d'Ilkovic n'est pas utilisée dans les dosages polarographiques courants. On utilise des méthodes comparatives.

Il est possible de procéder à deux mesures successives, l'une sur la solution à étudier, l'autre sur une solution étalon contenant le même ion que la solution à doser, à une concentration connue.

A partir de la hauteur des vagues déterminées dans les deux mesures successives, il est facile de déterminer la concentration en substance à doser. Mais, l'inconvénient réside dans le fait que les compositions qualitatives respectives de la solution à doser et de la solution étalon peuvent être différentes ; en effet dans la solution à doser il peut exister de nombreux ions non électro-actifs qui vont modifier les propriétés physiques de la solution et, de ce fait, entraîner des modifications dans la formation des gouttes de mercure par exemple.

C'est la raison pour laquelle on préfère recourir à l'une des deux méthodes suivantes qui évitent cet inconvénient.

A) Méthode de l'ajout dosé. — On dispose d'une solution étalon, de concentration c_e , préparée par dissolution de la substance dans l'eau distillée.

Dans un premier temps, à un volume V ml de la solution à doser de concentration c inconnue, on ajoute un volume déterminé A cm³ d'eau distillée. La concentration de la substance à doser dans la solution ainsi préparée est égale à :

$$\frac{Vc}{V+A}$$

Une mesure polarographique sur cette solution fournit un courant limite de diffusion d'intensité i_1 .

Dans un deuxième temps, à un volume V cm³ de solution à doser de concentration inconnue c , on ajoute A ml de solution étalon de concentration c_e . La concentration en substance dans cette nouvelle solution ainsi préparée est égale à :

$$\frac{Vc + Ac_e}{V+A}$$

Une mesure polarographique sur cette solution fournit une intensité de diffusion i_2 . Les rapports des intensités du courant de diffusion obtenu lors des deux mesures successives sont égales au rapport des concentrations en substance dans les deux solutions successivement préparées :

$$\frac{i_2}{i_1} = \frac{Vc + Ac_e}{Vc}$$

La concentration cherchée est alors égale à :

$$c = \frac{Ac_e i_1}{V(i_2 - i_1)}$$

Dans chacune des solutions ainsi préparées une même quantité d'électrolyte indifférent a été introduite. Cette méthode présente l'avantage, compte tenu des dilutions mentionnées, d'obtenir une composition qualitative identique des deux solutions soumises aux mesures polarographiques. Les concentrations en substances n'entrant pas dans la réaction électrochimique sont égales dans les deux solutions.

B) Technique de l'étalon interne (ion pilote). — Cette technique consiste à ajouter un ion différent de celui que l'on veut doser. Cet ion pilote doit présenter une vague connue ; il suffit alors de déterminer le rapport des hauteurs de vague obtenues respectivement pour la substance à doser et pour l'ion pilote.

La formule d'Ilkovic montre que le rapport des valeurs des intensités des courants de diffusion obtenues avec un même capillaire, pour des solutions de même concentration de deux ions mettant en jeu le même nombre d'électrons (dans les réactions électrochimiques considérées), est égal au rapport des coefficients de diffusion D à la puissance $\frac{1}{2}$ de ces deux ions.

En appelant A et B ces deux ions :

$$\frac{i_A}{i_B} = \frac{D_A^\dagger}{D_B^\dagger} = K_{AB}$$

Si les concentrations en ions A et B sont légèrement différentes, en appelant c_A et c_B les concentrations de chacun des ions, on montre que :

$$\frac{i_A}{i_B} \simeq K_{AB} \times \frac{c_A}{c_B}$$

Il est alors possible de déterminer la constante relative K_{AB} correspondant au rapport des coefficients de diffusion pour chacun des ions grâce à deux mesures d'intensité sur deux solutions de chacun de ces ions à concentration connue.

Si, dans une solution de composé B, de concentration inconnue c_B , on ajoute le composé A à une concentration connue c_A , il suffit alors d'enregistrer les deux vagues sur le même polarogramme : le rapport des intensités limites de diffusion est directement proportionnel au rapport des concentrations :

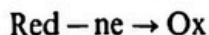
$$c_B \simeq K_{AB} \times c_A \times \frac{i_B}{i_A}$$

Les résultats obtenus par cette méthode sont excellents à la condition que les potentiels de demi-vague correspondant aux deux ions considérés soient suffisamment différents pour éviter les chevauchements et à condition que les concentrations de l'ion pilote et de l'ion à doser soient assez voisines.

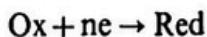
Coulométrie

Cette technique repose sur la mesure d'une quantité d'électricité nécessaire pour réaliser une réaction électrochimique déterminée.

Dans une réaction qui s'effectue avec un rendement de 100%, il est possible de réduire ou d'oxyder totalement un composé à l'aide d'une réaction d'électrolyse :



ou



Dans ces conditions, la quantité d'électrons mise en oeuvre est fonction de la quantité de substance réduite ou oxydée, donc de la concentration initiale en substance réduite ou oxydée contenue dans le milieu réactionnel. Un faraday soit 96.493 coulombs correspond à 1/n mole de produit. C'est la coulométrie directe.

Mais il est d'autre part possible de préparer par électrolyse un réactif au sein d'un milieu réactionnel, susceptible de se combiner avec l'élément à doser présent

dans ce milieu. Il s'agit alors de mettre en évidence le point d'équivalence (par potentiométrie par exemple) et de déterminer quelle est la quantité de courant mise en jeu pour atteindre ce point d'équivalence (coulométrie indirecte).

1 - Coulométrie directe. — Il est possible d'effectuer les mesures coulométriques, soit en fixant le potentiel, soit en fixant l'intensité.

1) Coulométrie à potentiel constant. — Si l'on connaît la courbe intensité-potentiel d'une réaction d'oxydation déterminée $\text{Red} - ne \rightarrow \text{Ox}$ ou de réduction $\text{Ox} + ne \rightarrow \text{Red}$, on peut choisir un potentiel E tel que le courant ait une intensité correspondant à l'intensité limite de diffusion (palier de diffusion).

Si pour ce potentiel aucune autre réaction n'est susceptible de se produire à l'électrode, l'intensité enregistrée va diminuer au fur et à mesure que l'oxydation ou la réduction de la substance vont s'effectuer, c'est-à-dire au fur et à mesure que la concentration en substance réduite ou oxydée va diminuer ; la décroissance de l'intensité est exponentielle, $I = I_0 e^{-kt}$; I_0 étant l'intensité initiale, t étant le temps ; le courant s'annule lorsque la réaction est terminée, c'est-à-dire lorsque toute la substance réduite initiale a été oxydée.

Ce dosage nécessite théoriquement une détermination de quantité d'électricité. Celle-ci peut se réaliser de deux façons :

a) en plaçant en dérivation dans le circuit un système de mesure susceptible de déterminer la quantité d'électricité qui a été nécessaire pour effectuer cette réaction électrochimique ;

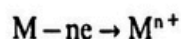
b) en traçant la courbe représentant la décroissance de l'intensité en fonction du temps et en mesurant la surface comprise entre la courbe, l'axe des abscisses et l'axe des ordonnées. Il existe des dispositifs automatiques effectuant cette intégration ;

$$Q = \int_0^{I_0} i \, dt$$

Cette méthode ne s'applique qu'aux composés directement oxydables ou réductibles (Fig. 60, 1). Pour ceux qui ne sont pas électro-actifs, il est nécessaire de les faire entrer dans un système oxydo-réducteur complexe.

2) Coulométrie à intensité constante. — Dans ce cas, le composé électrolysé doit se trouver à l'état insoluble sur l'électrode. Il est alors, possible d'opérer à intensité constante.

Considérons un métal susceptible de s'oxyder suivant la réaction :



l'intensité étant fixée, le potentiel enregistré va rester constant tant qu'il reste sur l'électrode du métal non oxydé. Dès que la dernière trace de métal a disparu, le potentiel va brusquement varier et se fixer à une valeur correspondant par exemple à l'oxydation du solvant. On obtient alors une courbe caractéris-

tique en traçant les valeurs du potentiel en fonction du temps (Fig. 60-2).

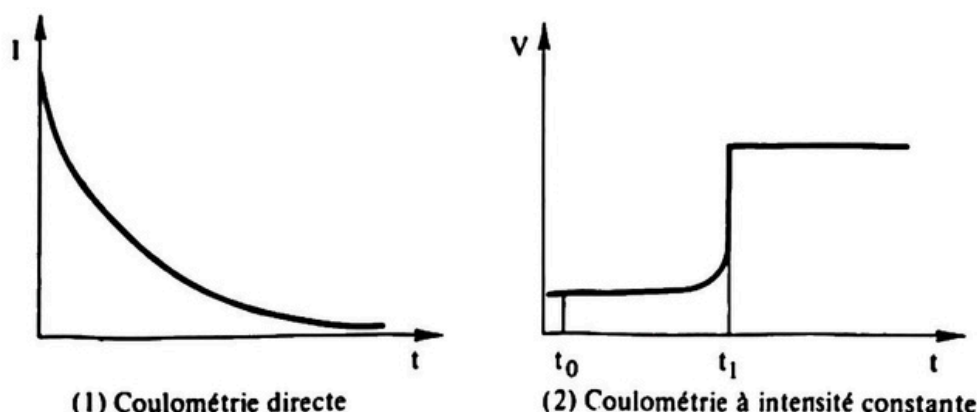


FIGURE 60. — Aspect de courbes en coulométrie classique.

L'intensité étant constante au cours de l'électrolyse, la quantité d'électricité mise en oeuvre est proportionnelle au temps pendant lequel le potentiel s'est maintenu constant :

$$Q = I(t_1 - t_0)$$

II – Titrage coulométrique ou coulométrie indirecte. – Considérons le dosage d'un composé X^- susceptible de réagir sur l'ion métallique M^+ , suivant la réaction : $M^+ + X^- \rightarrow MX$.

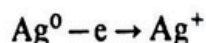
Il est possible de préparer le réactif M^+ à partir d'un métal M par oxydation suivant la réaction : $M - e \rightarrow M^+$.

Le réactif titrant M^+ pourra être préparé au sein même du milieu réactionnel par une réaction électrochimique. Aussitôt M^+ formé, celui-ci va se combiner avec la substance X^- à doser pour donner le composé MX .

Supposons que la totalité de la substance X^- à doser a été juste transformée à l'état de MX : la quantité d'électricité mise en jeu pour préparer la quantité juste nécessaire de réactif M^+ au sein du milieu réactionnel (à partir de la substance M) est directement fonction de la quantité de substance X^- initialement présente dans le milieu.

Il suffit alors de disposer d'un système permettant de mettre en évidence le point d'équivalence correspondant à la réaction chimique : $M^+ + X^- \rightarrow MX$. Ceci peut se faire par potentiométrie.

Par exemple, il est possible de doser les ions chlorure Cl^- par coulométrie en préparant des ions argent Ag^+ au sein même du milieu réactionnel, par oxydation électrochimique d'un barreau d'argent suivant la réaction :



Si au cours de l'expérience l'intensité est maintenue constante, la mesure du temps entre l'établissement du courant et le point d'équivalence permet de

déterminer la quantité d'électricité nécessaire pour précipiter tous les ions chlorures Cl^- .

5. — METHODES D'ANALYSE TITRIMETRIQUE EN OXYDI-REDUCTIMETRIE

Halogénimétrie

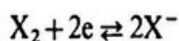
L'halogénimétrie repose sur l'utilisation des propriétés oxydo-réductrices du système constitué par l'halogène et l'halogénure correspondant : chlore, brome et iode.

— La chlorométrie est peu utilisée : elle consiste principalement en la seule détermination du pouvoir oxydant des « chlorures décolorants ».

— La bromométrie est surtout utilisée en analyse organique.

— L'iodométrie qui met en jeu, soit le pouvoir oxydant de l'iode, soit le pouvoir réducteur des iodures a un champ d'application très vaste.

La réaction d'oxydo-réduction générale :



montre que l'équivalent correspond à l'atome-gramme d'halogène.

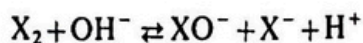
Potentiels redox. — a) **Milieu acide.** — Le chlore est un oxydant énergétique. Le potentiel normal du système $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$ est égal à +1,36 volt.

Le brome est moins oxydant. Le potentiel normal du système $\text{Br}_2/2\text{Br}^-$ est égal à +1,08 volt.

L'iode est peu oxydant : le potentiel normal du système $\text{I}_2/2\text{I}^-$ est égal à +0,5345 volt. Ce système pourra donc jouer soit le rôle d'oxydant, soit celui de réducteur.

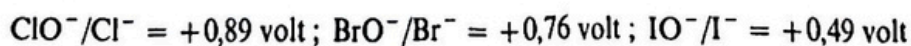
Le chlore oxyde les bromures et les iodures en excès dans une solution avec libération quantitative de brome ou d'iode, alors que le brome n'oxyde que les iodures. Ces propriétés sont mises à profit en analyse qualitative pour la recherche des bromures et des iodures.

b) **Milieu alcalin.** — Les halogènes donnent en milieu alcalin une réaction de dismutation avec formation d'halogénure et d'hypohalogénite.

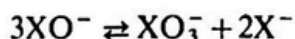


Cette réaction est réversible et sous la dépendance du pH du milieu réactionnel.

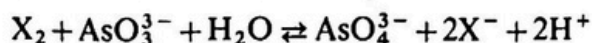
Le potentiel redox des hypohalogénites est plus faible que celui des halogènes correspondants.



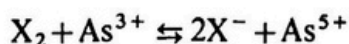
Les hypohalogénites sont instables et subissent eux-mêmes une dismutation avec formation d'halogénates, lente à froid, plus rapide à chaud.



Principales réactions. — Dérivés de l'arsenic (III). — Les halogènes oxydent les arsénites (anhydride arsénieux) en arsénates :



ou



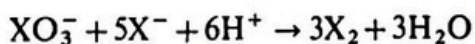
Cette réaction réversible s'accompagne d'une libération de protons.

Le potentiel redox du système $\text{As}^{5+}/\text{As}^{3+}$ dépend du pH du milieu réactionnel.

Dans le cas du chlore, la différence de potentiel avec le système $\text{As}^{5+}/\text{As}^{3+}$ est telle que la réaction pourra être considérée comme totale même en milieu très acide. Le chlore oxyde les solutions arsénieuses dont le titre en acide fort est supérieur à 2N tandis qu'avec le brome, ce titre en acide doit rester inférieur à 1N.

En revanche, l'iode ne peut oxyder les arsénites qu'en milieu neutre (il est nécessaire d'opérer en présence d'un excès de carbonate acide de sodium qui neutralise l'acide iodhydrique au fur et à mesure de sa formation). Dans le cas où la solution est fortement acide, le système iode-iodure ne joue plus le rôle d'oxydant mais de réducteur : les arsénates oxydent les iodures.

Oxydation des halogénures par les halogénates. — Les halogénates réagissent en milieu acide sur les halogénures avec libération d'halogène :



Le facteur limitant peut être un des trois groupes d'ions : halogénates, halogénures ou protons, les deux autres groupes étant en excès. On peut envisager les trois possibilités :

1) Les halogénates sont le facteur limitant, halogénures et protons étant en excès. Un ion halogénate libère 6 atomes d'halogène en mettant en jeu 6 électrons. L'équivalent pour un halogénate alcalin est égal au sixième de la molécule $E = M/6$.

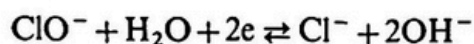
2) Les protons sont le facteur limitant, halogénates et halogénures étant en excès. Un proton libère un atome d'halogène et correspond à la mise en jeu d'un électron. L'équivalent pour le proton est le même en protométrie et en oxydo-réductimétrie.

3) Les halogénures sont le facteur limitant, halogénates et protons étant en excès. Cinq ions halogénures correspondent à six atomes d'halogène, il y a mise en jeu de six électrons. L'équivalent est alors pour les halogénures alcalins égal aux cinq sixièmes de la molécule : $E = \frac{5}{6} M$.

Cette réaction est très importante en bromométrie et en iodométrie. Elle est à la base de la préparation de solutions titrées ou de l'étalonnage de celles-ci.

Chlorométrie

Il n'existe pas de technique analytique usuelle utilisant le pouvoir oxydant de l'eau de chlore : celle-ci agit comme du chlore gazeux ; il est impossible d'obtenir des solutions suffisamment concentrées et le titre des solutions obtenues est instable. Dans certains cas, il est possible d'utiliser des solutions d'hypochlorite de sodium ou de potassium en milieu alcalin. Les hypochlorites sont alors des oxydants puissants :



Le potentiel du système ClO^-/Cl^- est de +0,89 volt.

Dans l'industrie, on utilise largement le pouvoir oxydant des hypochlorites alcalins. Ces composés sont toujours constitués d'un mélange de chlorure et d'hypochlorite (eau de Javel, « chlorure de chaux »).

Pour les préparer, on fait agir du chlore sur une base ; il y a formation d'une molécule de chlorure et d'une molécule d'hypochlorite :



Lorsqu'un tel mélange est soumis à l'action d'un acide, la réaction inverse a lieu :



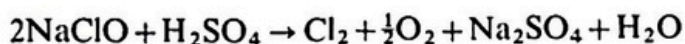
Une solution normale de « chlorure décolorant » est capable de mettre en jeu 1 atome-gramme de chlore par litre.

En réalité, deux réactions différentes sont à envisager suivant la nature de l'acide agissant sur un hypochlorite :

1) avec l'acide chlorhydrique :

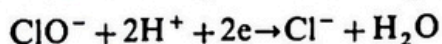


2) avec l'acide sulfurique ou un acide non halogéné :



Quelle que soit la nature de l'acide, du point de vue de l'oxydation, une molécule d'hypochlorite de sodium présente le même pouvoir oxydant puisque 2 atomes de chlore ont quantitativement le même pouvoir oxydant qu'une demi molécule d'oxygène. Il y a mise en jeu de 4 électrons.

On peut alors écrire la réaction d'oxydoréduction générale



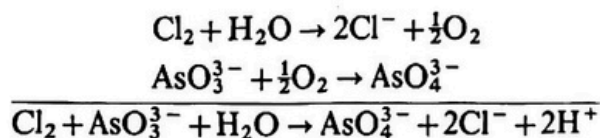
Degré chlorométrique. — On définit à l'heure actuelle le degré chlorométrique de la manière suivante :

a) **Degré français.** — Le degré chlorométrique français correspond au volume de chlore exprimé en litres dans les conditions normales de température et de pression capable d'être libéré par 1000 g de substance. Par exemple, un chlorure décolorant titrant 10° chlorométriques sera capable de libérer 10 litres de chlore gazeux par 1000 g.

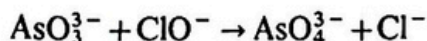
b) **Degré anglais.** — Le degré chlorométrique anglais est défini comme la masse de chlore gazeux exprimé en gramme capable d'être libéré par 100 g de chlorure décolorant.

Comme 1 litre de chlore, dans les conditions normales de température et pression, a un poids de 3,225 g, 1 degré chlorométrique français correspond à 0,3225 degré chlorométrique anglais.

Principales réactions. — 1) **Dérivés de l'arsenic (III).** — En milieu acide, les hypochlorites donnent naissance à du chlore et les ions arsénite sont oxydés suivant la réaction :



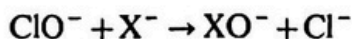
En milieu alcalin, l'hypochlorite oxyde les ions arsénite suivant la réaction :



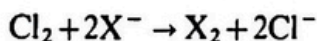
Dans le premier cas, il est nécessaire de mettre en jeu deux atomes de chlore pour oxyder un ion arsénite alors qu'en milieu alcalin il est nécessaire d'opposer un ion hypochlorite à un ion arsénite. Dans les deux cas, il y a mise en jeu de deux électrons.

2) **Bromures — Iodures.** — Les hypochlorites ou le chlore naissant oxydent les halogénures en raison de la différence des potentiels normaux des systèmes mis en présence (bromures et iodures).

— En milieu alcalin il y a formation d'hypobromite ou d'hypoiodite :



— En milieu acide il y a formation d'halogène libre :



En présence d'un excès d'oxydant il y a formation d'halogénates.

Indicateurs. — Les indicateurs doivent déceler l'excès d'oxydant (chlore ou hypochlorite). Différents types peuvent être utilisés :

1) *Des colorants organiques dont le virage est irréversible (Bordeaux S ou*

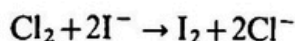
Amaranthe), ou réversible (jaune de quinoléine ou de tartrazine), qui sont décolorés par l'oxydant.

2) *Des halogénures* (iodures ou bromures) dont l'excès d'oxydant en milieu acide libère l'halogène qui colore la solution (iode ou brome).

Méthode de Gay-Lussac (1824). — La méthode de Gay-Lussac, citée à titre d'exemple, utilise une solution titrée d'anhydride arsénieux ($4,52 \text{ g}/1000 \text{ cm}^3$) acidifiée par l'acide chlorhydrique. 1 cm^3 de cette solution correspond à 1 cm^3 de chlore dans les conditions normales de température et de pression. L'indicateur est le bromure de potassium et la solution à titrer est versée à la burette dans une quantité exactement mesurée de cette solution. Cette technique n'est plus utilisée ; un de ses inconvénients réside dans le fait que si les hypochlorites sont souillés de chlorates, ceux-ci sont dosés et fournissent une erreur par excès. On peut remédier à cet inconvénient en remplaçant l'acide chlorhydrique par de l'acide acétique ou en tamponnant la solution à l'aide d'acétate de sodium.

Méthode de Bunsen. — C'est la seule méthode utilisée à l'heure actuelle.

En milieu acétique, les hypochlorites donnent naissance à du chlore qui, en présence d'un excès d'iodure de potassium, libère une quantité équivalente d'iode. L'iode ainsi libéré est dosé par une solution titrée de thiosulfate de sodium :

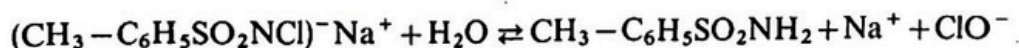


Comme on opère en milieu acétique, les chlorates sont sans effet.

Pratiquement, à la solution d'hypochlorite à doser on ajoute un excès de solution d'iodure de potassium et on acidifie largement à l'acide acétique. On titre alors l'iode libéré par une solution titrée de thiosulfate de sodium. Il est à remarquer que l'addition d'acide acétique ne doit être effectuée qu'en dernier lieu ; dans le cas contraire on risquerait une erreur par défaut provenant d'un dégagement de chlore.

Oxydations par la chloramine T. — La chloramine T, sel de sodium du N-chloroparatoluènesulfonamide $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NClNa}$, $3\text{H}_2\text{O}$ ($M = 231,7$) est un composé cristallisé stable qui peut être obtenu très pur dans le commerce. Il peut éventuellement être purifié par recristallisation dans l'eau.

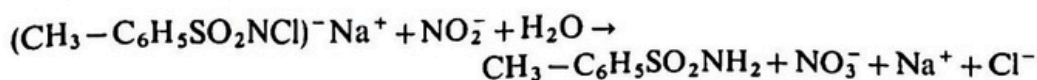
Les solutions aqueuses sont stables et réagissent comme des solution d'hypochlorite de sodium :



l'équivalent est égal à $231,7/2 = 115,85$.

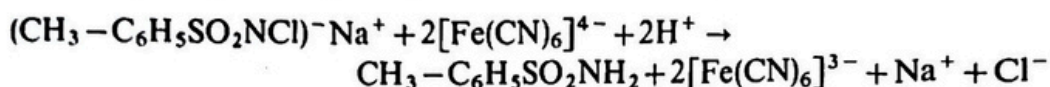
Il est possible de doser :

1) les nitrites par oxydation à l'état de nitrate :



L'oxydation a lieu en présence d'un excès d'oxydant en milieu acétique. Après réaction, l'oxydant qui n'a pas réagi est titré selon une technique comparable à la méthode de Bunsen.

2) Les ferrocyanures par oxydation à l'état de ferricyanure :



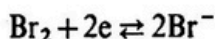
La technique est comparable à celle décrite pour les nitrites.

3) L'antimoine III, l'arsenic III et l'étain II par oxydation à l'état d'antimoine V, d'arsenic V et l'étain IV.

Bromométrie

Cette méthode utilise, soit le pouvoir oxydant du brome ou sa propriété de se fixer sur les doubles liaisons des composés organiques en milieu acide, soit le pouvoir oxydant de l'ion hypobromite sur certains composés organiques en milieu alcalin.

Le système $\text{Br}_2/2\text{Br}^-$ (+ 1,06 V) est un oxydant relativement fort :



Réactifs utilisés. — L'eau de brome n'est pas utilisée en raison de la faible solubilité de l'halogène.

Solution de « bromate-bromure ». — Cette solution est réalisée à partir de bromate de potassium et d'un excès de bromure de potassium. En milieu acide, il y a libération de brome :



Le bromate de potassium (KBrO_3) est un étalon ($M = 167,0$). L'équivalent correspond au sixième de la molécule gramme $E = M/6 = 27,83$ g.

On prépare en général des solutions $M/60$ dont 10 cm^3 libéreront en milieu acide 1 milliéquivalent de brome. Cette solution est obtenue par dissolution de 2,783 g de bromate de potassium et de 12 g de bromure de potassium pour 1000 cm^3 . La conservation est bonne.

Les échantillons de bromure de potassium doivent être exempts de bromate : l'acidification d'une solution de ce sel, ne doit provoquer aucune libération de brome qui colorerait la solution en jaune.

Au moment de l'emploi, l'acidification par un acide fort d'une quantité exactement mesurée de solution bromate-bromure libère une quantité connue de brome.

Solution d'hypobromite de sodium. — La solution d'hypobromite de sodium peut s'obtenir par dissolution de brome dans une solution de soude. Cette

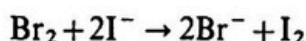
solution est instable : l'hypobromite se transforme par dismutation en bromate et bromure :



Pratiquement, on prépare une solution de brome dans une solution aqueuse de bromure de potassium. Il y a formation d'ions complexes perbromure $[\text{Br}_3]^-$ dont la stabilité est satisfaisante. Au moment de l'emploi, on mélange cette solution avec de la lessive de soude diluée.

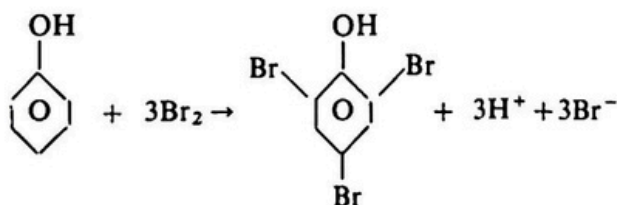
Applications. — La bromométrie a peu d'application en analyse minérale mais peut être utile en analyse organique.

a) *Milieu acide.* — La réaction a lieu en présence d'un excès connu d'oxydant dont l'excès est titré par iodométrie. A la solution aqueuse de la substance à doser, est ajouté un excès connu de solution « bromate-bromure » titrée. Après acidification, on obtient une libération de brome. Après environ 30 minutes de contact l'excès de brome qui n'a pas réagi est dosé par iodométrie : un excès de solution d'iodure de potassium est ajouté et de l'iode est libéré :



L'iode est dosé par une solution titrée de thiosulfate de sodium. Un dosage témoin sans substance à doser est préparé parallèlement.

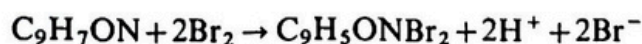
DOSAGE DES COMPOSÉS AROMATIQUES. — $\alphaPhénols. — Une molécule de phénol fixe 3 atomes de brome pour donner du tribromophénol :$



L'équivalent correspond au sixième de la molécule-gramme de phénol ($E = M/6$). Les autres phénols réagissent de même si les positions ortho et para sont libres.

$\betaAmines aromatiques. — L'aniline réagit dans des conditions identiques pour donner la tribromoaniline.$

EXTENSION DE LA MÉTHODE. — L'hydroxy-8 quinoléine donne un dérivé dibromé dans les mêmes conditions, car l'une des positions en ortho du phénol est bloquée.

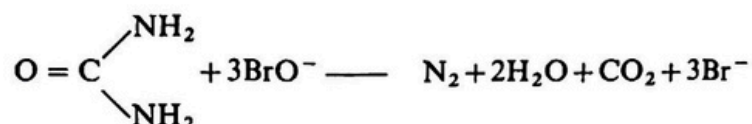


Comme l'hydroxy-8 quinoléine précipite quantitativement avec divers métaux en donnant des chélates non chargés, il est possible de doser indirecte-

ment ces métaux en leur opposant un excès connu de hydroxy-8 quinoléine. Une partie précipite sous forme de complexe et l'excès de réactif complexant est dosé par bromométrie.

FIXATION DE BROME SUR LES DOUBLES LIAISONS. — La fixation de brome sur les doubles liaisons est utilisée pour doser des composés organiques. Par exemple, le sécobarbital sodique qui possède une chaîne allylique peut être dosé par cette méthode.

b) Milieu alcalin. — L'urée est oxydée par l'hypobromite de sodium en excès avec libération d'azote gazeux dont le volume est mesuré :

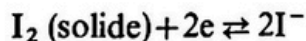


Le gaz carbonique est fixé à l'état de carbonate par la soude en excès.

Cette technique est applicable aux amides primaires.

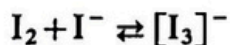
Iodométrie

L'iodométrie met en jeu le pouvoir oxydant de l'iode. Le potentiel normal du système réversible : $\text{I}_2/2\text{I}^-$ est égal à +0,5345 volt.

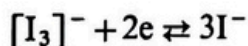


Ce potentiel est rapporté à une solution saturée d'iode en présence du métalloïde cristallisé en excès. En réalité, l'iode se trouve toujours en présence d'ions iodure. En raison de la très faible solubilité dans l'eau de ce métalloïde et de sa grande solubilité en présence d'ions iodure, on utilise des solutions iodo-iodurées.

En présence d'un excès d'iodure, il se forme un complexe constitué de 2 atomes d'iode et d'un ion iodure, l'ion periodure :



L'agent oxydant est donc l'anion complexe $[\text{I}_3]^-$ et on est en présence du système $[\text{I}_3]^-/3\text{I}^-$ dont le potentiel normal est égal à +0,5355 volt.



Dans tous les cas, l'équivalent correspond à l'atome gramme d'iode. Les potentiels normaux des deux systèmes $\text{I}_2/2\text{I}^-$ et $[\text{I}_3]^-/3\text{I}^-$ sont très voisins : pour plus de commodité toutes les équations faisant intervenir l'anion complexe $[\text{I}_3]^-$ seront assimilées aux réactions mettant en jeu l'iode moléculaire I_2 .

En raison de la valeur moyenne du potentiel normal de ce système, on pourra utiliser, soit le pouvoir oxydant de l'iode (iodométrie) pour doser des réducteurs,

soit l'action réductrice des iodures (iodimétrie) pour doser des oxydants : ceux-ci en présence d'un excès d'iodure libèrent de l'iode qui est titré par une solution de thiosulfate de sodium.

Influence de pH. – Lorsque le système opposé au système $I_2/2I^-$ fait intervenir un proton, le pH du milieu prend une grande importance. En milieu alcalin, apparaît par dismutation, l'ion hypoiodite :



Indicateurs. – La coloration des solutions d'iode est variable.

A l'état d'ion complexe $[I_3]^-$ ou sous forme moléculaire dans un solvant organique oxygéné, ou azoté, la coloration des solutions est brune.

La coloration dans les solvants organiques ni oxygénés ni azotés est rose-violacée.

Le point d'équivalence peut alors être mis en évidence en utilisant l'une des propriétés suivantes :

a) la coloration propre brune de la solution aqueuse : celle-ci qui est due à l'ion complexe, est très marquée ; 1 goutte de solution 0,1 N colore en jaune pâle 100 cm³ d'eau distillée ; un excès d'iode entraîne l'apparition d'une coloration jaune ;

b) la coloration de la solution dans le chloroforme ou le tétrachlorure de carbone : quelques gouttes de solvant organique dans une solution aqueuse contenant un excès d'iode, dissout celui-ci avec production d'une coloration rose-violacée de la phase organique ;

c) la coloration avec l'empois d'amidon qui est susceptible d'adsorber l'iode avec apparition d'une coloration bleu-violacée. Cette réaction n'apparaît qu'en présence d'ions iodure et à froid. La coloration est réversible et spécifique (cf. Argentométrie p. 135).

La conservation de l'empois d'amidon est difficile (améliorée par la présence d'un peu de chlorure mercurique) ; les solutions altérées fournissent des teintes peu franches. Il est possible d'utiliser de l'amidon soluble. Néanmoins, il faut toujours essayer le réactif avant de l'utiliser ;

d) la décoloration du bleu de méthylène : en présence d'iode en excès, le bleu de méthylène donne du periodure de bleu de méthylène (BH_3I_2) insoluble et pratiquement incolore. Le virage d'une solution contenant du bleu de méthylène sous l'action d'un excès d'iode se traduit donc par le passage du bleu à l'incolore (différence avec l'empois d'amidon).

Solutions titrées. – 1) Solutions d'iode. — L'iode étant très peu soluble dans l'eau, il est nécessaire d'ajouter un excès d'iodure pour obtenir l'ion complexe $[I_3]^-$.

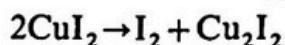
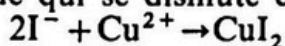
L'équivalent correspond à l'atome-gramme d'iode.

Bien que l'iode soit livré très pur par l'industrie ou qu'éventuellement la purification par sublimation soit possible, ce métalloïde n'est pas couramment

utilisé comme étalon. On prépare en général une solution 0,1 N qui doit contenir 12,7 g d'iode par litre.

Un léger excès d'iode (12,75 g) est mélangé au mortier à 25 g d'iodure de potassium en présence d'une petite quantité d'eau (30 à 50 cm³). Après trituration jusqu'à dissolution totale, le volume est amené à 1000 cm³ à l'aide d'eau distillée.

La solubilité de l'iode dans les solutions d'iodure est d'autant plus grande que la solution est plus concentrée en iodure. La solution obtenue est dosée puis ajustée au titre désiré. L'eau doit être exempte de cuivre : ce métal facilite l'oxydation des ions iodure par l'oxygène de l'air avec libération d'iode ; il y a formation d'iodure cuivrique qui se dismute en iode et iodure cuivreux :



La conservation est satisfaisante en l'absence d'agents oxydants.

2) Solution de thiosulfate de sodium. — Le thiosulfate de sodium Na₂S₂O₃ · 5H₂O, n'est pas un étalon en raison de son hydratation. Il s'oxyde régulièrement avec formation de tétrathionate de sodium suivant la réaction :

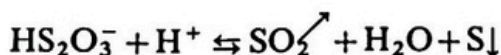


L'équivalent correspond à la molécule gramme

$$E = M = 248,2$$

On prépare en général des solutions de titre approximatif voisin de 0,1 N par pesée. La solution obtenue doit être titrée au moment de l'emploi, par rapport à une solution d'iode de titre connu : en effet, les solutions de thiosulfate sont relativement instables. La conservation n'est bonne qu'en l'absence d'acide ; l'élimination du gaz carbonique de l'eau par ébullition avant la préparation des solutions est nécessaire.

L'acidité entraîne la dismutation lente de l'ion thiosulfate avec précipitation de soufre :

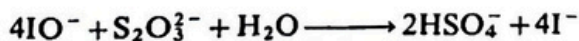


D'autre part, les solutions sont souvent contaminées par un micro-organisme : le thiobacillus thioparus qui métabolise le thiosulfate ; l'addition en petite quantité de borate de sodium (3%) ou d'alcool amylique (0,5%) évite cette contamination. La lumière accélère la décomposition.

La conservation des solutions de thiosulfate est mauvaise en l'absence d'antiseptique. Il est recommandé de vérifier son titre avant chaque utilisation.

REMARQUES. — 1) En milieu acide, le thiosulfate est décomposé avec formation de soufre, cette réaction est cependant plus lente que celle correspondant à l'oxydation par l'iode. En conséquence, si la solution d'iode à doser est acide, l'addition de thiosulfate doit être faite goutte à goutte en agitant soigneusement. Ainsi l'oxydation a lieu avant que l'acidité du milieu n'entraîne la décomposition du thiosulfate.

2) En milieu alcalin, l'iode étant sous forme d'anion hypoiodite la réaction est différente :



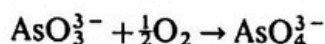
Il y a formation de sulfate acide; une molécule de thiosulfate consomme une quantité équivalente à 8 atomes d'iode : il y a mise en jeu de 8 électrons alors qu'en milieu neutre un ion thiosulfate ne met en jeu que 2 électrons.

3) Solution d'anhydride arsénieux. — L'anhydride arsénieux As_2O_3 peut être utilisé comme un étalon ; sa pureté est de l'ordre de 99,90 à 99,98%.

L'oxydation correspond au passage de l'arsenic de l'état d'oxydation 3^+ à l'état 5^+ :



ou encore :



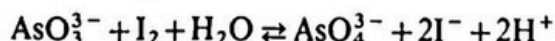
L'équivalent pour l'anhydride arsénieux correspond au quart de la molécule gramme :

$$E = \frac{M}{4} = \frac{197,8}{4} = 49,45$$

Généralement, on prépare des solutions 0,1 N par pesée exacte de 4,945 g d'anhydride arsénieux préalablement desséché.

4,945 g d'anhydride arsénieux desséché sont dissous dans 30 cm³ d'hydroxyde de sodium environ 3 N. La solution est diluée à 400 cm³ à l'aide d'eau distillée et acidifiée à l'aide d'acide chlorhydrique. 200 cm³ d'une solution de carbonate acide de sodium à 10% sont ajoutés et après agitation le volume est ajusté à l'aide d'eau distillée à 1000 cm³.

Lors des dosages, la solution d'iode est versée à la burette dans la solution arsénieuse convenablement tamponnée à l'aide d'un excès de carbonate acide de sodium ou de potassium. L'oxydation s'accompagne d'une mise en liberté de protons :



Il est donc nécessaire d'éliminer les protons lors de leur apparition en tamponnant le milieu par un excès de carbonate acide de sodium ou de potassium : la réaction, déplacée vers la droite, est alors quantitative. Il n'est pas possible d'alcaliniser le milieu plus fortement car il apparaîtrait des ions hypiodite.

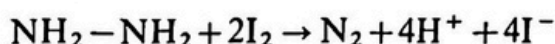
Étalons utilisables en iodométrie. — Parmi les solutions dont la préparation a été décrite au paragraphe précédent, pratiquement, seule, la solution d'anhydride arsénieux, préparée par pesée exacte d'un composé extrêmement pur, peut être utilisée comme étalon.

Les solutions d'iode et de thiosulfate de sodium doivent être dosées soit après leur préparation (iode), soit au moment de l'emploi (thiosulfate). Il est donc nécessaire de disposer d'étalons réducteurs et d'étalons oxydants. Il est aussi

possible d'avoir recours à des solutions oxydantes titrées par une autre méthode, ce sont des étalons secondaires.

1) Etalons reducteurs. — 1°) ANHYDRIDE ARSÉNIEUX (se reporter au paragraphe « Solution d'anhydride arsénieux »).

2°) SULFATE D'HYDRAZINE $\text{NH}_2-\text{NH}_2, \text{SO}_4\text{H}_2$ ($M = 130,13$). — L'hydrazine s'oxyde régulièrement en présence d'iode suivant la réaction :

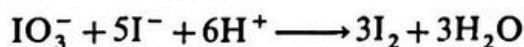


L'équivalent correspond au quart de la molécule gramme soit $130,13/4 = 32,53$.

La réaction libère des protons, il est donc nécessaire, comme dans le cas de l'utilisation de l'anhydride arsénieux, d'opérer en milieu tamponné par un excès de carbonate acide de potassium ou de sodium. Le dosage s'effectue « en retour », la réaction d'oxydation étant relativement lente. Une quantité de sulfate d'hydrazine exactement pesée est dissoute dans l'eau distillée et un excès connu de solution d'iode est ajouté. Après 5 minutes de contact, l'excès d'iode est titré par une solution de thiosulfate. Parallèlement, un témoin dans lequel la solution d'hydrazine est remplacée par de l'eau distillée, est préparé. Il est alors inutile de connaître le titre exact de la solution d'iode. La différence des volumes de thiosulfate utilisés dans les deux essais permet de calculer le titre de la solution de thiosulfate et de ce fait même, de déterminer le titre de la solution d'iode.

2) Etalons oxydants. — 1°) IODE. — Il est possible de préparer un échantillon d'iode étalon par sublimation. C'est un procédé délicat et de faible rendement qui n'est pratiquement jamais utilisé.

2°) IODATE DE POTASSIUM KIO_3 ($M = 214,02$). — En présence d'un excès d'ions iodure et de protons, un ion iodate libère 3 molécules d'iode mettant en jeu 6 électrons suivant la réaction :



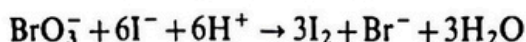
L'équivalent pour l'iodate de potassium est égal au sixième de la molécule gramme :

$$E = \frac{M}{6} = \frac{214,02}{6} = 35,67$$

La solution 0,1 N contient 3,567 g d'iodate de potassium par litre. Elle est préparée par pesée exacte et dissolution du sel préalablement desséché. Il est possible d'ajouter à cette solution un excès d'iodure de potassium au moment de la préparation (15 g/l) ou dans le cas contraire, d'introduire l'iodure au moment de l'emploi dans la prise d'essai de cette solution.

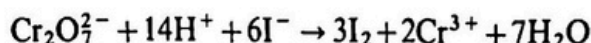
Au moment de l'emploi, le mélange est acidifié à l'aide d'un excès d'une solution diluée d'acide chlorhydrique ou sulfurique. Il y a libération d'iode qui est titré par le thiosulfate par exemple.

3°) BROMATE DE POTASSIUM KBrO_3 ($M = 167,01$). — Au lieu d'iodate de potassium, il est possible d'utiliser le bromate de potassium préalablement desséché à $120-150^\circ\text{C}$:



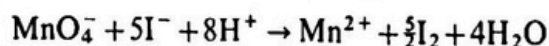
L'addition de la solution d'iodure s'effectue au moment du dosage.

4°) CHROMATE ACIDE DE POTASSIUM $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($M = 294,21$). — Comme dans le cas précédent, le chromate acide de potassium en présence d'un excès d'iodure de potassium, en milieu acide, est capable de libérer de l'iode suivant la réaction :



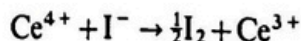
La réaction s'effectue en présence d'un excès d'acide. La solution de thiosulfate de sodium est ajoutée à la burette. Le point d'équivalence est mis en évidence à l'aide d'empois d'amidon ajouté au voisinage de celui-ci. Les ions Cr^{3+} possédant une teinte bleu-verdâtre, le virage a lieu du bleu au vert pâle.

3) Etalons secondaires. — 1°) SOLUTION DE PERMANGANATE DE POTASSIUM. — Le permanganate de potassium n'est pas un étalon, mais on peut préparer des solutions titrées qui sont d'une bonne stabilité. En présence d'un excès d'ions iodure et de protons, un ion permanganate libère cinq atomes d'iode, mettant en jeu 5 électrons :



A une solution acide d'iodure de potassium, une quantité exactement mesurée de solution titrée de permanganate de potassium est ajoutée. L'iode libéré est titré par la solution de thiosulfate comme précédemment.

2°) SELS CÉRIQUES. — Les solutions titrées acides de cérium IV sont stables. Les ions cériques oxydent les iodures :



L'iode libéré est titré par la solution de thiosulfate comme précédemment.

3°) SOLUTION D'ACIDE FORT TITRÉE. — Dans la réaction «iodate-iodure» décrite plus haut, le facteur limitant peut être soit l'iodate, soit l'iodure, soit l'acide. En présence d'une quantité déterminée d'acide ajoutée à un excès d'iodate et d'iodure de potassium, la quantité d'iode libéré est proportionnelle à la quantité d'acide ajoutée (1 proton libère une demi-molécule d'iode).

Le titre de la solution acide est équivalent au titre d'une solution d'iode.

Pratiquement, à un mélange d'iodate et d'iodure en excès, on ajoute une quantité exactement mesurée d'une solution titrée d'acide chlorhydrique ou sulfurique. L'iode est titré par la solution de thiosulfate.

Dosage des composés réducteurs (iodométrie). — Tous les composés correspondant à un système redox dont le potentiel normal est suffisamment inférieur à celui du système $I_2/2I^-$ peuvent être dosés par la solution d'iode.

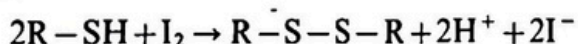
Composés réduits ou peu oxygénés du soufre. — DOSAGE DE L'ACIDE SULFHYDRIQUE ET DES SULFURES. — L'acide sulfhydrique H_2S est le composé du soufre le plus réducteur ; il est régulièrement oxydé ainsi que ses sels par l'iode. Une molécule d'acide sulfhydrique met en jeu deux électrons :



Il apparaît un précipité de soufre plus ou moins colloïdal. Cette réaction s'effectue même en milieu très acide étant donné la valeur du potentiel du système S/S^{2-} ($-0,51$ volt). Il est alors inutile de tamponner le milieu.

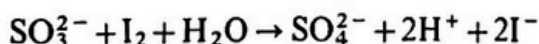
La présence de l'oxygène de l'air perturbant la réaction, il est nécessaire d'employer de l'eau bouillie pour effectuer toutes les dilutions. Cette réaction ne peut s'effectuer directement qu'en solution diluée : dans le cas contraire il faut faire appel au dosage en retour.

Cette méthode est applicable aux dérivés soufrés organiques présentant un groupement thiol :



Thiosulfates. — Les thiosulfates sont régulièrement oxydés par l'iode. Le potentiel normal du système $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$ est égal à $+0,08$ volt.

Anhydride sulfureux. Sulfites. — L'anhydride sulfureux et les sulfites sont oxydés régulièrement par l'iode. Une molécule d'anhydride sulfureux met en jeu 2 électrons :

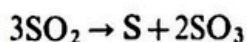


La réaction s'accompagne de la libération de 2 protons.

Le potentiel du système redox SO_4^{2-}/SO_3^{2-} étant relativement élevé il est nécessaire de tamponner le milieu (particulièrement dans le cas de solutions concentrées) ; ceci est d'autant plus important que les solutions de sulfites présentent souvent une réaction acide. On peut utiliser soit une technique directe, soit une technique en retour.

a) *Dosage direct.* — Si en solution diluée la présence de carbonate acide de potassium n'est pas absolument obligatoire ; en solution concentrée le milieu doit être impérativement tamponné. Les inconvénients de ce dosage direct sont les suivants :

1) Possibilité d'une réaction de dismutation de l'anhydride sulfureux catalysée par l'acidité du milieu :



L'anhydride sulfureux se réduit d'une part en soufre et s'oxyde d'autre part en anhydride sulfurique SO_3 .

2) L'acide iodhydrique naissant peut réagir sur l'anhydride sulfureux en donnant de l'iode libre et du soufre qui précipite.

b) *Dosage en retour.* — Cette manière d'opérer est à préférer à la technique précédente. L'excès d'iode qui n'a pas réagi est titré en retour par le thiosulfate.

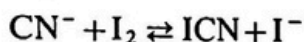
Dans tous ces dosages, il est nécessaire d'utiliser de l'eau bouillie pour effectuer les dilutions (l'oxygène éventuellement dissous dans l'eau tendant à oxyder les sulfites et l'anhydride sulfureux).

Anhydride arsénieux et arsénites. — La méthode de dosage correspond à celle qui est décrite pour l'étalonnage des solutions d'iode à l'aide de la solution d'anhydride arsénieux.

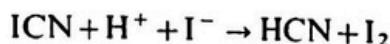
Le pH doit être compris entre 5 et 9.

Parallèlement, il est possible de doser dans des conditions identiques l'anhydride antimonieux et les antimonites. Ce dosage peut s'appliquer à l'émétique.

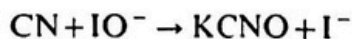
Cyanures. — L'iode réagit sur les cyanures en milieu neutre avec formation d'iodure de cyanogène suivant la réaction :



En milieu acide, la réaction inverse se produit et l'iodure de cyanogène est décomposé en iode et en acide cyanhydrique suivant la réaction :

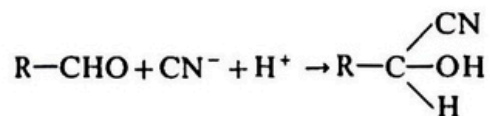


En milieu alcalin, il se forme un hypoiodite qui oxyde le cyanure à l'état de cyanate :



Les cyanures possèdent généralement une réaction fortement alcaline, l'acide cyanhydrique étant un acide très faible : en opérant sans précautions particulières, c'est donc la dernière réaction qui intervient.

Le mode opératoire doit donc être extrêmement strict pour que la réaction soit stoechiométrique : l'oxydation est régulière en milieu tamponné par le carbonate acide de sodium ou de potassium. Pratiquement, à la solution de cyanure à doser, on ajoute un excès de carbonate acide de potassium et on dose directement par la solution d'iode. Cette réaction est utilisable pour un dosage indirect des aldéhydes. Ces composés, en présence d'un excès de cyanure de potassium, donnent naissance quantitativement à des lactonitriles :



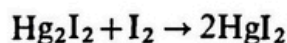
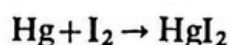
L'excès de cyanure qui n'a pas réagi est dosé par iodométrie.

Hydrazine et dérivés. — Cette réaction a été décrite précédemment. Elle peut être étendue aux dérivés de l'hydrazine, aux semicarbazides substitués ou non, et plus particulièrement aux hydrazides de formule générale :



Cette réaction est importante car les semicarbazides sont capables de réagir avec les aldéhydes et les cétones en donnant des semicarbazones. Ces composés organiques peuvent alors être dosés par voie indirecte.

Sels métalliques au minimum d'oxydation. — Les sels stanneux Sn^{2+} et surtout le mercure et les sels mercurieux Hg^+ sont susceptibles d'être oxydés par l'iode en milieu acide suivant les réactions :



L'iodure mercurique formé est soluble dans un excès d'iodure de potassium à l'état de mercuri-iodure de potassium $[\text{HgI}_4]\text{K}_2$.

APPLICATIONS EN ANALYSE ORGANIQUE. — Cette propriété est appliquée au dosage de substances organiques réductrices ; en milieu alcalin, les sels mercuriques sont réduits à l'état de sels mercurieux et de mercure métal : cette technique s'applique principalement aux sucres réducteurs (à chaud) et au formaldéhyde (à froid).

La fonction aldéhyde est oxydée en fonction acide, mettant en jeu deux électrons.

A la solution de réducteur à doser, est ajouté un excès de solution mercurique en milieu alcalin ; après réaction, le milieu est acidifié et un excès de solution d'iode est ajouté. Cet excès d'iode réoxyde le mercure à l'état mercurique et l'iode qui n'a pas réagi est dosé par une solution titrée de thiosulfate de sodium.

Il est aussi possible d'utiliser une solution titrée d'iodate de potassium en remplacement de la solution d'iode. L'acidité du milieu et la présence d'un excès d'iodures provenant de la solution de mercuri-iodure de potassium fournit une libération quantitative d'iode.

Il est nécessaire de préparer un essai à blanc.

REMARQUE. — Par un procédé très voisin, il est possible de doser les sels mercuriques. La solution mercurique est traitée en milieu alcalin par un excès de formaldéhyde : le mercure se réduit à l'état de mercure métallique qui est séparé et redissous dans une solution d'iode. L'excès d'iode qui n'a pas réagi est dosé par la solution de thiosulfate de sodium.

Extension de l'iodométrie aux composés organiques. — Certains composés organiques sont susceptibles de fixer quantitativement l'iode lorsqu'en milieu convenable, ils sont mis en présence d'un excès d'iode.

Les dosages s'effectuent toujours en retour :

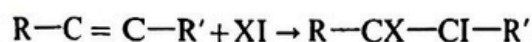
— dans un premier temps, le composé à doser est opposé à un excès connu d'iode ;

— dans un deuxième temps, en milieu acide l'iode qui n'a pas réagi est dosé à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium.

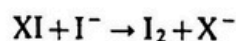
On réalise parallèlement un dosage à blanc ; le calcul s'effectue alors par simple différence de la quantité de thiosulfate consommée dans l'essai à blanc et dans le dosage.

APPLICATION. — *Indice d'iode.* — L'iode est susceptible, dans des conditions particulières, de se fixer sur les doubles liaisons (en milieu anhydre).

L'indice d'iode est défini comme le nombre de grammes d'iode susceptibles de se fixer sur les doubles liaisons de 100 g de substance à étudier : c'est donc le pourcentage d'iode fixé par une substance. En réalité, l'iode seul ne peut se fixer directement et il faut utiliser un halogénure d'iode (chlorure ou bromure) qui réagit en se polarisant en $I^{\delta+} - X^{\delta-}$ selon la réaction :



Le réactif doit être en excès : la quantité qui n'a pas réagi après un temps de contact déterminé est dosé. Un excès de solution aqueuse d'iodure de potassium est ajouté. Il y a libération quantitative d'iode par action de l'halogénure d'iode sur l'iodure de potassium.



L'iode libéré est dosé par une solution titrée de thiosulfate de sodium. Dans ces conditions, un atome d'halogène X réagit comme un atome d'iode et de ce fait est compté comme tel. Un essai témoin sans substance à étudier est préparé parallèlement dans les mêmes conditions. Selon l'halogénure d'iode utilisé, on peut distinguer plusieurs techniques :

— *Méthode de Hanus.* — Cette méthode utilise le bromure d'iode en solution dans l'acide acétique, obtenu par mélange en quantité équimoléculaire de brome et d'iode de manière à obtenir une solution environ 0,2 N. Le temps de réaction à l'obscurité entre la substance et le réactif est généralement de 1 à 3 heures.

— *Méthode de Hübl.* — Cette méthode utilise une solution éthanolique de chlorure d'iode, préparée par dissolution d'iode et de chlorure mercurique. Ce réactif est assez instable. Le temps de réaction est plus court (10 à 15 mn). Le mercure II catalyse la réaction.

— *Méthode de Wijs.* — Cette méthode utilise une solution de chlorure d'iode ICl dans l'acide acétique. Il est parfois utile d'opérer en présence d'un catalyseur tel que l'acétate mercurique.

Les réactions de fixation des halogènes ne sont pas toujours quantitatives et les résultats sont généralement entachés d'une erreur par défaut. Par exemple, les doubles liaisons situées au voisinage d'un carboxyle sont peu réactives.

La triple liaison fixe l'iode également, mais il ne se forme généralement que le dérivé dihalogéné.

Dosage des composés oxydants. — Les formes oxydées des systèmes de potentiel supérieur au système I^0/I^- oxydent les ions iodure avec libération d'iode. Cette réaction s'effectue en milieu acide et en présence d'un excès d'iodure. En conséquence, ces dosages font appel à des techniques dites en « retour ». Le composé à doser est opposé à un excès d'iodure de potassium en milieu acide. L'iode est dosé par une solution titrée de thiosulfate de sodium. De très nombreux oxydants sont susceptibles d'être dosés par cette technique.

Halogènes. — On a vu que le chlore et le brome déplacent l'iode des iodures.

Composés oxyhalogénés. — a) HYPOHALOGÉNITES. — Nous avons vu que les composés oxygénés du chlore et du brome en milieu acide libèrent l'iode des iodures (méthode de *Bunsen*).

b) IODATES. — Les iodates oxydent les iodures en milieu acide (voir « étalons utilisables en iodométrie »).

c) EXTENSION AU DOSAGE DES IODURES. — Le dosage des iodures est toujours difficile, surtout lorsqu'ils existent à l'état de traces.

En analyse élémentaire, pour doser l'iode organique, la minéralisation préalable de la substance, en chimie pharmaceutique, se réalise le plus souvent par la méthode de *Schöniger* : la combustion en atmosphère d'oxygène conduit à un mélange d'iodates et d'iodures.

Le dosage s'effectue en plusieurs temps :

— oxydation de la totalité de l'iode à l'état d'iodate en milieu alcalin, par un excès de brome ou de permanganate de potassium ;

— destruction de l'excès d'oxydant soit par ébullition après acidification pour le brome, soit par ébullition en présence d'éthanol pour le permanganate de potassium ;

— dosage des ions iodate en milieu acide par utilisation de la réaction « iodate-iodure » : après addition d'un excès d'ions iodure, l'iode libéré est titré par une solution de thiosulfate de sodium.

Cette technique est six fois plus sensible que la technique directe de dosage des iodures.

Peroxydes et persels. — a) EAU OXYGÉNÉE. — En présence d'un excès d'iodure de potassium, en milieu acide et suffisamment dilué, l'eau oxygénée oxyde régulièrement les iodures suivant la réaction :



Après addition à la solution à doser d'un excès d'iodure de potassium et contact de 10 mn, l'iode libéré est titré par la solution de thiosulfate de sodium 0,1 N.

1 ml de thiosulfate 0,1 N correspond à 0,56 cm³ d'oxygène dans les conditions normales de température et de pression.

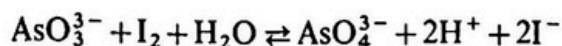
b) AUTRES PEROXYDES. — Les peroxydes tels que le peroxyde de zinc, le peroxyde de magnésium, l'acide persulfurique et les persulfates (S₂O₈²⁻), les perborates (BO₄⁻) réagissent en milieu acide sur les iodures comme l'eau oxygénée.

Permanganate de potassium. — Le permanganate de potassium oxyde régulièrement les iodures en milieu acide (voir « Etalons utilisables en iodométrie »).

Chromate acide de potassium. — Les bichromates oxydent régulièrement les iodures en milieu acide (voir « Etalons utilisables en iodométrie »).

Arsénites. — Le potentiel redox du système As⁵⁺/As³⁺ est voisin de celui du système I₂/2I⁻. Le potentiel apparent varie avec le pH du milieu réactionnel. Par acidification le potentiel redox augmente (voir p. 145).

La réaction d'oxydation des arsénites par l'iode est une réaction d'équilibre :



Il en résulte qu'en milieu tamponné (pH = 8) il est possible de doser les arsénites par l'iode. Inversement, en milieu chlorhydrique (environ 4 N), l'équilibre est déplacé vers la gauche et les arsénites oxydent les iodures avec libération d'iode.

Il est alors possible de doser les arsénites par l'une des techniques suivantes :

— A la solution chlorhydrique (environ 4 N) d'arsénites, est ajouté un excès de solution d'iodure de potassium. Après contact pendant 5 mn à l'obscurité, la solution est diluée largement de manière à élever le pH. L'iode libéré est dosé par une solution de thiosulfate de sodium. Néanmoins, cette réaction est difficile à mettre en oeuvre et le plus souvent il est préférable d'utiliser le dosage « en retour » suivant.

— Les arsénites sont réduits par un excès de solution d'iodure de potassium en milieu chlorhydrique au B.M. bouillant.

Il y a libération d'iode. Cet iode libéré est réduit avec la quantité juste nécessaire de thiosulfate. Il ne reste plus alors qu'à réoxyder les arsénites formés au dépens des arsénites, par l'iode en milieu bicarbonaté suivant la technique classique.

Sels métalliques au maximum d'oxydation. — Certains métaux sont susceptibles de donner des ions correspondant à des valences différentes.

Les ions correspondant à la forme au maximum d'oxydation, si les potentiels des systèmes redox correspondants sont suffisamment élevés, peuvent oxyder

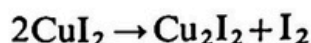
les ions iodure avec libération d'iode : par exemple les ions ferriques, vanadiques, cériques, cuivriques etc.

a) SELS CÉRIQUES. — Les sels du cérium (IV) oxydent régulièrement les iodures en milieu acide (voir chapitre Cérimétrie).

b) SELS CUIVRIQUES. — Les sels cuivriques oxydent régulièrement les iodures en milieu acide suivant la réaction :



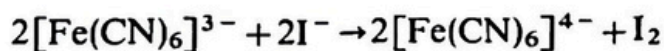
En réalité, il se forme de l'iodure cuivrique dans une phase intermédiaire, lequel se décompose par une réaction de dismutation en iodure cuivreux et en iode :



L'iode libéré est dosé par une solution de thiosulfate de sodium.

Application en analyse organique. — En milieu alcalin et à chaud, les sucres réducteurs réduisent les sels cuivriques (par exemple la liqueur de Fehling) en oxyde cuivreux Cu_2O insoluble. Ce précipité est séparé et lavé, puis réoxydé à l'état d'ion cuivrique par redissolution dans l'acide nitrique chaud. Les nitrites formés sont détruits par un excès d'urée et les ions cuivriques sont dosés par iodométrie. Dans la technique de Fellenberg, comme la réduction des ions cuivriques par les oses n'est pas stoechiométrique, les conditions opératoires sont standardisées (temps de chauffage—concentration . . .) et les résultats sont donnés par des tables qui indiquent la correspondance en ose de la quantité de thiosulfate de sodium utilisé.

Ferricyanures. — En milieu fortement acide, les ferricyanures oxydent régulièrement les iodures avec formation de ferrocyanure et d'iode :



Comme précédemment, cette réaction est mise à profit dans le dosage des sucres réducteurs qui, en milieu alcalin, réduisent régulièrement le ferricyanure à l'état de ferrocyanure. L'excès de ferricyanure qui n'a pas réagi est dosé par iodométrie. Cette technique de *Hagedorn* et *Jensen* est utilisée en analyse biochimique.

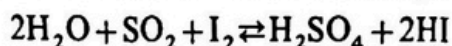
Il est préférable d'opérer en présence de sels de zinc, qui en précipitant l'ion ferrocyanure, déplacent quantitativement l'équilibre.

Iodométrie en milieu non aqueux

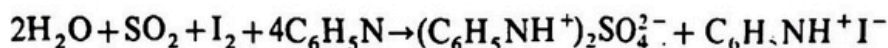
Dosage de l'eau. — Le dosage de l'eau, aussi bien dans les substances minérales qu'organiques, est une mesure très importante.

Les méthodes physiques et chimiques sont nombreuses, mais la technique de Karl Fischer décrite en 1935 est très utilisée en raison de sa précision et de sa spécificité, ainsi que de sa mise en œuvre relativement simple.

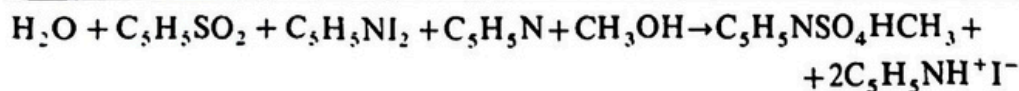
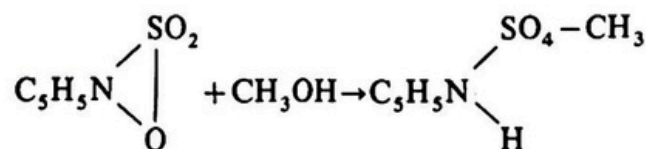
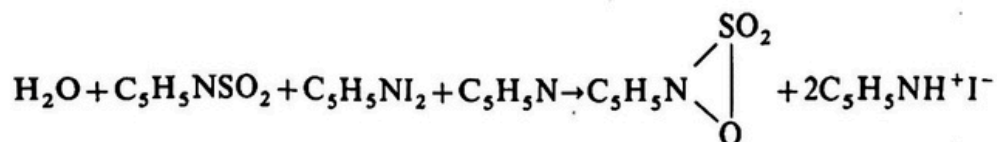
PRINCIPE. — L'iode réagit sur l'anhydride sulfureux en présence d'eau pour donner de l'acide sulfurique et de l'acide iodhydrique



Cette réaction décrite par Bunsen correspond à un équilibre. En présence de pyridine la réaction est totalement déplacée vers la droite par combinaison de cette base avec les acides formés, suivant la réaction globale théorique :



Dans ces conditions, la quantité d'iode consommée est fonction de la quantité d'eau mise en réaction : 1 molécule d'iode correspond à 2 molécules d'eau. La sensibilité de la méthode peut être doublée si la réaction a lieu en présence de méthanol, 1 molécule de ce solvant « remplaçant » 1 molécule d'eau. La réaction peut être décomposée en deux étapes successives, l'iode et l'anhydride sulfureux se combinant préalablement avec la pyridine



D'après la réaction globale, une molécule d'eau consomme une molécule d'iode, une molécule d'anhydride sulfureux, trois molécules de pyridine et une molécule de méthanol.

RÉACTIFS.

— *Réactif iododisulfureux* (réactif de Karl Fischer). — Celui-ci doit donc être constitué d'un excès de pyridine, d'anhydride sulfureux et de méthanol, de manière à ce que le facteur limitant soit l'iode. Sa composition est en général la suivante : I_2 : 1 mole, SO_2 : 3 moles, pyridine : 10 moles, méthanol : 120 moles.

Ce réactif est décrit à la Pharmacopée Française (I_2 : 85 g, pyridine anhydre : 270 cm³, méthanol anhydre : 670 m³, SO_2 : 64 g (l'addition de SO_2 refroidi à 0° se fait dans le mélange à 0°).

Le réactif est très sensible à l'humidité et doit être conservé à 0° à l'abri de la lumière, dans des flacons hermétiquement clos.

Pour faciliter la conservation du réactif, on peut préparer une solution (A) sans SO_2 et une solution (B) sans I_2 . Le réactif est obtenu en mélangeant les solutions A et B.

Le réactif doit être titré avant l'emploi à partir de substances cristallisées dont la teneur en eau est stable (oxalate d'ammonium monohydraté, acétate de sodium trihydraté, acide citrique monohydraté, tartrate disodique dihydraté, sulfaguanidine monohydratée...).

— *Méthanol aqueux.* — Ce réactif est composé de méthanol anhydre dans lequel a été ajoutée une quantité connue d'eau (en général 2,5 g/l).

TECHNIQUE. — Deux techniques peuvent être utilisées selon l'échantillon dans lequel l'eau doit être dosée : l'une directe, l'autre en retour. Le point d'équivalence est déterminé par des méthodes électrométriques (potentiométrie ou plus généralement ampérométrie : méthode dite du « dead stop »), l'appréciation de la variation de coloration (coloration au jaune ou décoloration) étant souvent très délicate.

Le matériel utilisé doit être soigneusement desséché et les réactifs préservés de la contamination par l'humidité atmosphérique pendant le dosage (il existe des appareils automatiques ou semi-automatiques).

Ces techniques sont décrites à la Pharmacopée Française.

MÉTHODE DIRECTE. — La substance est introduite dans du méthanol anhydre et le titrage se fait directement par le réactif iodosulfureux titré ; un essai « à blanc » doit être réalisé pour éventuellement tenir compte des traces d'humidité du méthanol.

MÉTHODE « EN RETOUR ». — La substance est introduite dans une quantité connue de réactif iodosulfureux. Après agitation (et contact pendant un temps suffisant, si la substance est insoluble), l'excès de réactif est dosé par le « méthanol aqueux ».

Un essai « à blanc » est réalisé dans les mêmes conditions.

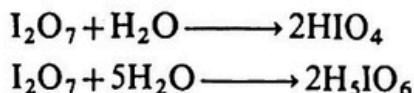
Cette deuxième méthode doit être utilisée pour les substances insolubles dans le méthanol.

CONCLUSIONS. — Cette technique très sensible permet de doser des quantités d'eau de l'ordre de quelques mg dans la prise d'essai. Elle n'est pas applicable si la substance à étudier est susceptible de réagir avec l'iode (exemple : acide ascorbique, quinones, ...).

Periodimétrie

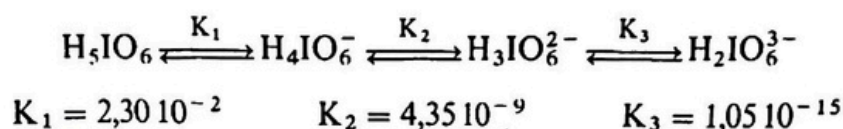
La periodimétrie utilise l'action oxydante du système I^{7+}/I^{5+} dont le potentiel normal est voisin de + 1,60 volt.

Les acides métaperiodique HIO_4 et paraperiodique H_5IO_6 correspondent à deux degrés d'hydratation de l'anhydride periodique I_2O_7 .

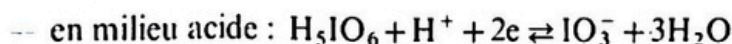


En solution aqueuse, les acides et ions periodiques sont en équilibre. Cet équilibre est en relation avec le pH du milieu en raison des valeurs des pK_a des différentes acidités.

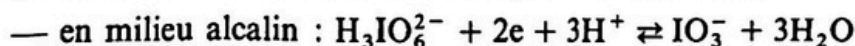
Les équilibres suivants sont généralement admis :



Il est cependant possible de schématiser la réaction de réduction de l'acide periodique en acide iodique :



le potentiel redox est au maximum égal à + 1,60 volt ;



le potentiel redox est voisin de 1 V à pH = 11.

L'équivalent en periodimétrie correspond donc à la demi molécule-gramme d'acide periodique ou de sel de sodium ou de potassium.

La periodimétrie est peu utilisée en analyse minérale mais est d'un grand intérêt en analyse organique en raison de sa grande sélectivité : elle est utilisée dans la chimie des glucides et des polyols.

Réactifs utilisés. — L'acide paraperiodique cristallisé H_5IO_6 ($M = 227,94$), hygroscopique est très soluble dans l'eau.

— Le paraperiodate trisodique $Na_3H_2IO_6$ ($M = 293,89$) est peu soluble dans l'eau mais soluble dans les acides forts.

— Le métaperiodate de sodium $NaIO_4$ ($M = 213,89$) peut cristalliser avec 3 molécules d'eau. C'est le plus soluble des periodates (9,3 g pour 100 cm³ d'eau à 20° C) : il est très soluble dans les acides forts mais peu soluble en milieu alcalin en raison de la formation de paraperiodate disodique $Na_2H_3IO_6$ très peu soluble (0,23 g pour 100 cm³ d'eau à 20° C).

Il existe d'autres sels de sodium qui sont peu utilisés.

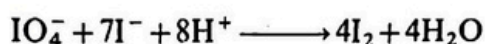
— Le métaperiodate de potassium KIO_4 ($M = 230,00$) qui peut être obtenu très pur, est très peu soluble (0,33 g pour 100 cm³ d'eau à 20° C). Il est aussi peu soluble en milieu acide fort.

Solutions utilisées. — Si l'oxydation a lieu en milieu acide fort, on s'adresse généralement à une solution sulfurique de paraperiodate trisodique ou de métaperiodate de sodium. Si l'oxydation doit avoir lieu en milieu relativement peu acide, on utilise une solution d'acide periodique libre. Seule la première acidité des acides periodique est forte.

Les dosages se faisant uniquement « en retour » (ou même « en double retour ») comparativement à un essai à blanc, il est inutile de disposer de solutions d'acide periodique (ou de periodate) exactement titrées. Cependant, il est nécessaire de savoir doser l'acide periodique.

Dosage de l'acide periodique. — Deux méthodes sont habituellement utilisées :

1) MÉTHODE DE MALAPRADE. — En milieu acide, une molécule d'acide periodique oxyde régulièrement les iodures avec libération de 4 molécules d'iode ; l'iode libéré est titré par le thiosulfate :



2) MÉTHODE DE FLEURY ET LANGE. — Les periodates en milieu tamponné par le carbonate acide de sodium ou de potassium oxydent les arsénites en arsénates avec formation d'iodate :



ou



le dosage s'effectue en retour.

Applications. — 1) **Analyse minérale.** — La principale application de la periodimétrie est le dosage colorimétrique de l'ion manganoux Mn^{2+} . En milieu nitrique ou sulfurique relativement concentré, à l'ébullition les ions manganoux sont oxydés à l'état d'ions permanganate selon la réaction :

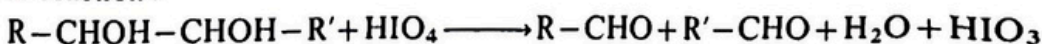


Les ions permanganate étant fortement colorés en mauve, l'intensité de cette coloration est déterminée par spectrophotométrie à 526 ou 543 nanomètres. En présence d'ions ferriques Fe^{3+} , il est nécessaire d'ajouter de l'acide phosphorique comme réactif complexant.

Les ions Mo^{4+} , V^{5+} , Ti^{4+} et Cr^{3+} donnent des colorations qui gênent la lecture spectrophotométrique.

2) **Analyse organique.** — L'acide periodique est un oxydant sélectif des molécules possédant deux groupements fonctionnels oxygénés ou azotés voisins.

OXYDATION DES α -DIOLS. — L'oxydation d'un α -diol peut être schématisée par la réaction :



L'acide periodique est réduit à l'état d'acide iodique et le diol est scindé par rupture de la liaison entre les deux atomes de carbone porteurs des fonctions alcool : la nature des deux molécules résultant de cette scission varie selon la nature de la fonction alcool.

Si R et R' sont deux atomes d'hydrogène, l'éthane-diol (éthylène glycol) qui contient deux fonctions alcool primaire conduit à deux molécules de formaldéhyde :



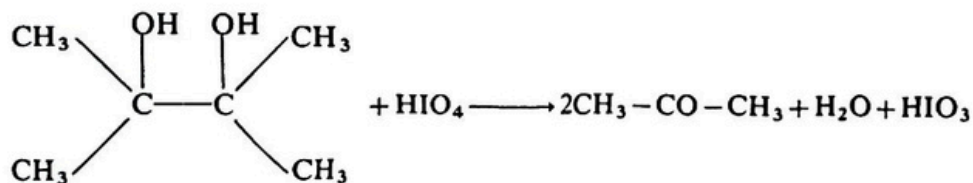
Si R est un atome d'hydrogène et R' un groupement méthyle, le propane-diol-1,2 (propylène glycol-1,2) qui contient un groupement alcool primaire et un groupement alcool secondaire conduit à une molécule de formaldéhyde et à une molécule d'acétaldéhyde :



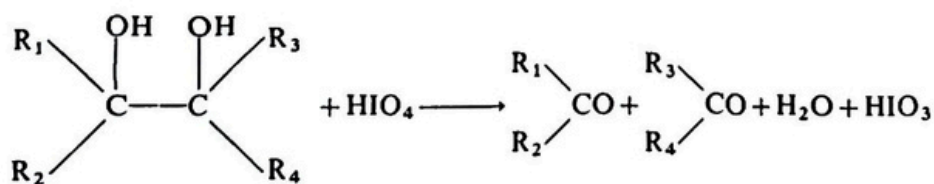
Si R et R' sont deux groupements méthyle, le butane-diol-2,3 qui contient deux fonctions alcool secondaire fournit 2 molécules d'acétaldéhyde :



Enfin, dans le cas où un alcool tertiaire est oxydé, il apparaît une fonction cétone : par exemple, le pinacol fournit deux molécules d'acétone :



Il est possible de généraliser la réaction d'oxydation d'un α -diol par le schéma suivant :

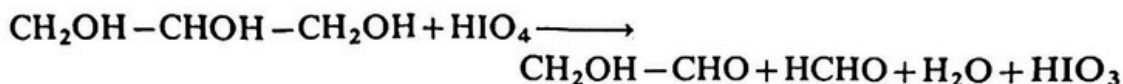


R_1 , R_2 , R_3 et R_4 peuvent être soit des radicaux aliphatiques ou aromatiques, soit des atomes d'hydrogène.

OXYDATION DES POLYOLS. — La réaction peut être étendue à des composés possédant plus de deux fonctions alcool. La réaction s'effectue en plusieurs stades dont les termes intermédiaires ne peuvent être mis en évidence que dans des conditions opératoires très particulières : les produits intermédiaires de la réaction sont, en général, attaqués plus facilement, et s'oxydent donc plus rapidement que le composé initial.

L'oxydation du glycérol peut être décomposée en deux étapes :

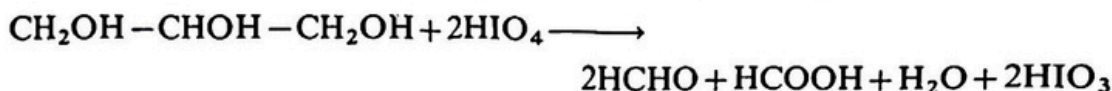
1) Rupture de la liaison 1-2 avec formation d'une molécule d'aldéhyde glycolique (glycolaldéhyde) et d'une molécule de formaldéhyde :



2) Oxydation ultérieure de l'aldéhyde glycolique avec formation d'une molécule de formaldéhyde et d'une molécule d'acide formique :

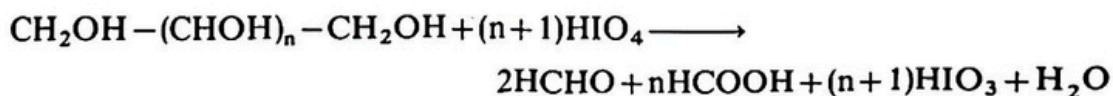


La rupture de cette deuxième liaison correspond à la consommation d'une nouvelle molécule d'acide periodique. La réaction globale peut s'écrire :

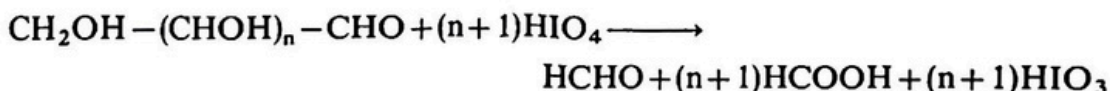


Deux liaisons sont rompues, deux molécules d'acide periodique sont consommées.

Dans cet exemple, une fonction aldéhyde conduit à une molécule d'acide formique. Il en résulte que l'oxydation d'un polyol ou d'un aldose peut être schématisé par les réactions suivantes :



et



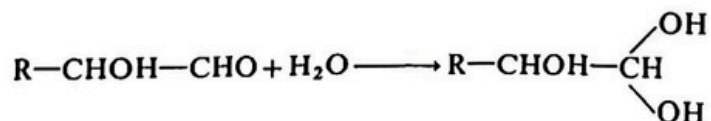
Dans les deux cas, il existe $(n+1)$ liaisons oxydables, donc $(n+1)$ molécules d'acide periodique sont réduites et il apparaît :

— pour le polyol, 2 molécules d'aldéhyde formique aux dépens des alcools primaires et n molécules d'acide formique aux dépens des fonctions alcool secondaire ;

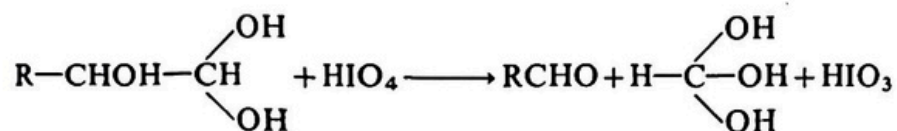
— pour l'aldose, 1 molécule d'aldéhyde formique aux dépens de la fonction alcool primaire, n molécules d'acide formique aux dépens des fonctions alcool secondaire et 1 molécule d'acide formique aux dépens de la fonction aldéhyde, soit au total, $n+1$ molécules d'acide formique.

Un moyen commode de raisonnement est de supposer une hydratation préalable des fonctions non hydroxylées.

Par exemple, on peut interpréter l'oxydation des fonctions aldéhyde en admettant leur hydratation :

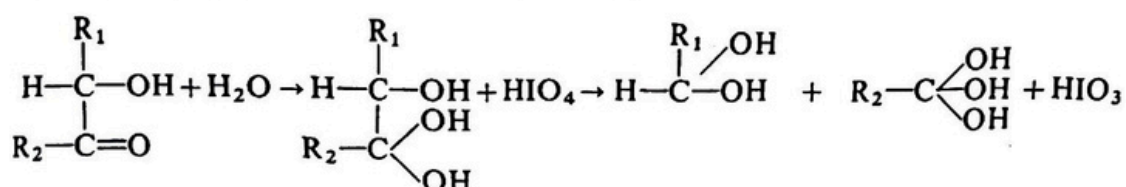


L'hydrate d'aldéhyde peut alors réagir selon la schéma classique :

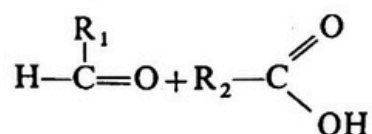


Il y a formation d'acide orthoformique qui se déshydrate en donnant l'acide formique. De même, pour l'oxydation d'une fonction cétone, il faut admettre que cette fonction réagit sous forme d'hydrate.

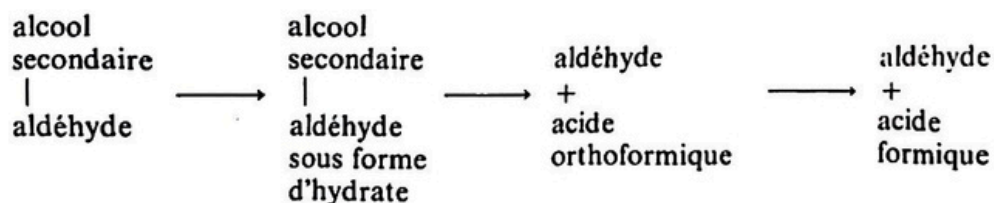
GENERALISATION DE LA REACTION. — Ces différents exemples permettent de proposer un schéma général de l'oxydation s'appliquant à toutes les molécules hydroxylées, carbonylées ou carboxylées :



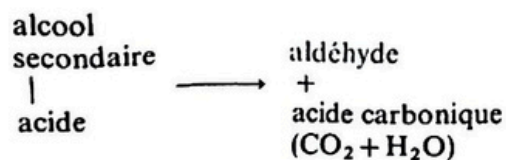
On observe ensuite une déshydratation conduisant à :



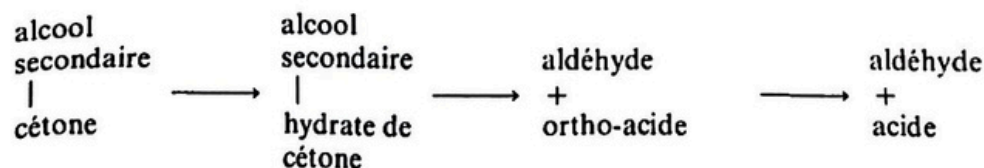
Si on considère que R_2 est un atome d'hydrogène, on a la suite de réactions :



De même que si R_2 est un groupement hydroxyle :



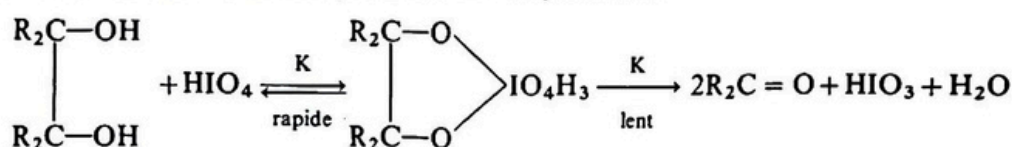
Si R_2 est un radical aliphatique ou aromatique :



Dans tous ces exemples, si R_1 est un atome d'hydrogène, l'aldéhyde formé est le formaldéhyde. D'où en règle générale :

- l'oxydation d'une fonction alcool primaire conduit au formaldéhyde
- l'oxydation d'une fonction alcool secondaire conduit à un aldéhyde
- l'oxydation d'une fonction alcool tertiaire conduit à une cétone
- l'oxydation d'une fonction aldéhyde conduit à l'acide formique
- l'oxydation d'une fonction cétone conduit à un acide
- l'oxydation d'une fonction acide conduit à l'anhydride carbonique.

MECANISME DE L'OXYDATION D'UN α -DIOL. — Des études cinétiques et spectrophotométriques ont montré que l'oxydation d'un α -diol s'effectue avec formation intermédiaire d'un complexe cyclique dont le cycle n'est pas plan, la réaction d'oxydation mettant en jeu deux électrons ; ce complexe est ensuite détruit avec libération des produits de l'oxydation :



La réaction de formation du complexe est réversible et rapide, alors que sa destruction avec formation des produits oxydés est lente et irréversible. La formation de ce complexe est d'autant plus facile que la distance entre les hydroxyles du composé à oxyder s'accorde avec l'angle de valence de l'iode VII : ceci explique que les différents polyols ou oses s'oxydent à des vitesses différentes.

Applications. — L'utilisation de la periodimétrie permet aussi bien le dosage de composés oxydables présents dans un mélange que la détermination de structure d'un composé polyhydroxylé.

1) *Dosage de mélanges.* — Dans le tableau 20, sont indiqués la quantité d'acide periodique consommé et les produits de la réaction formés lors de l'oxydation des trois α -diols simples, éthane-diol, propane-diol-1,2 et butane-diol-2,3.

Si deux quelconques de ces composés sont en mélange, le dosage de l'acide periodique consommé permet de connaître la concentration globale de ceux-ci, chaque molécule d' α -diol réduisant 1 molécule d'acide periodique. Le dosage des composés formés, formaldéhyde, acétaldéhyde permettra par le jeu d'un système de deux équations de déterminer le pourcentage de chacun de ceux-ci présents dans le mélange.

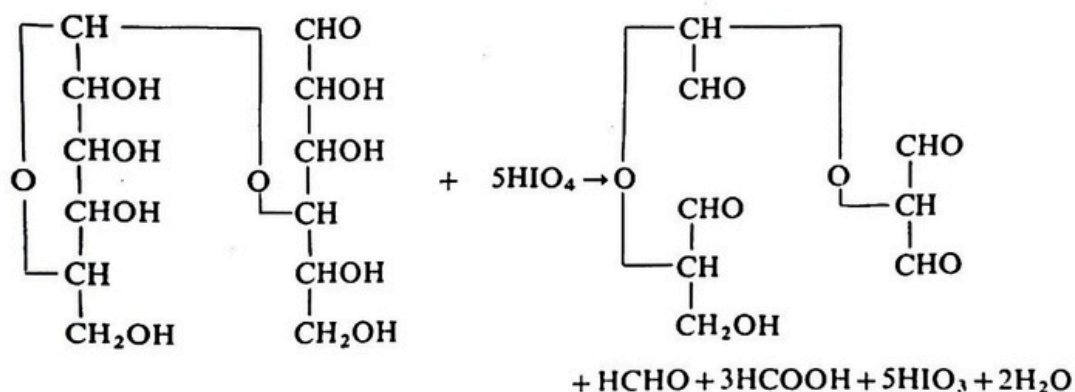
L'éthane-diol et le propane-diol donnent respectivement 2 ou 1 molécules de formaldéhyde. Le propane-diol et le butane-diol donnent respectivement 1 ou 2 molécules d'acétaldéhyde.

2) *Détermination de structure.* — L'étude de la structure des oligosides fait

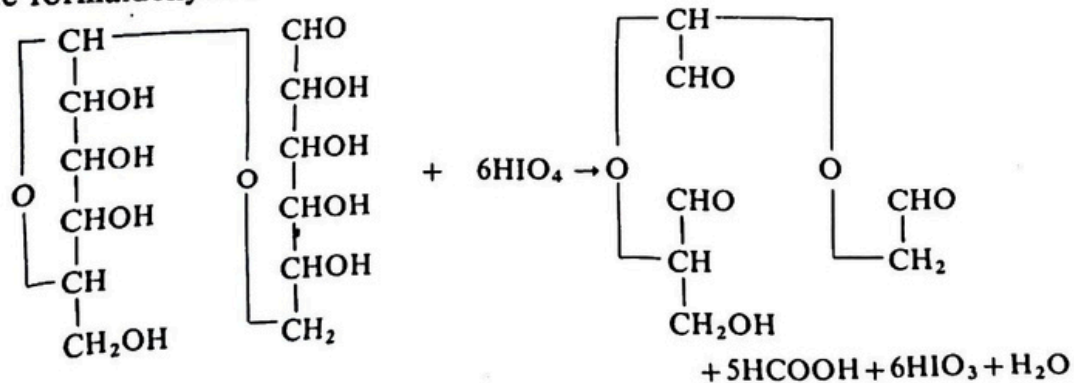
TABLEAU 20. — Oxydation des α -diols par l'acide periodique.

R. CHO-CHOH-R'	Liaisons rompues	HIO ₄ consommé	Produits de réaction formés		
			Formaldéhyde	Acétaldéhyde	Ac. formique
R = H HOCH ₂ -CH ₂ OH R' = H ethane diol	1	1	2		
R = CH ₃ CH ₃ -CHOH-CH ₂ OH R' = H propane diol 1-2	1	1	1	1	
R = CH ₂ OH CH ₂ OH-CHOH-CH ₂ OH R' = H glycérol	2	2	2		1
R = CH ₃ CH ₃ -CHOH-CHOH-CH ₃ R = CH ₃ butane diol 2,3	1	1		2	
R = CH ₂ OH-CHOH } R' = CH ₂ OH-CHOH } hexitol	5	5	2		4

largement appel à l'oxydation periodique. Par exemple, si le lactose, β galactosido (1 $\rightarrow$ 4) glucose est oxydé par l'acide periodique, il réduit 5 molécules d'acide periodique avec formation de 3 molécules d'acide formique, d'une molécule de formaldéhyde et d'une molécule de « tétraldéhyde ».

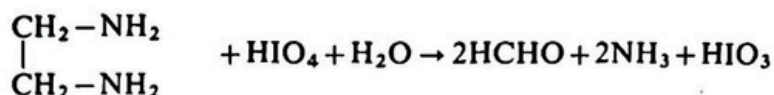


Dans les mêmes conditions, le mélibiose, galactosido (1 $\rightarrow$ 6) glucose réduit 6 molécules d'acide periodique, avec formation de 5 molécules d'acide formique et d'une molécule de « trialdéhyde ». Il n'y a eu aucune libération de formaldéhyde :

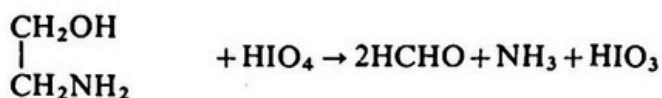


L'hydrolyse des « polyaldéhydes » avant ou après réduction de ceux-ci conduit à des composés à courte chaîne relativement faciles à identifier.

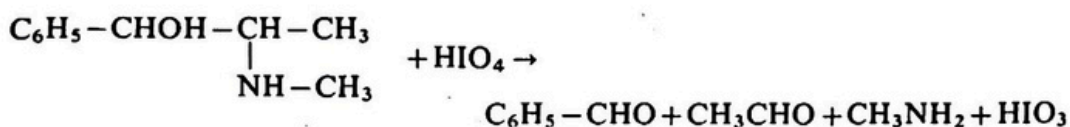
OXYDATION DES DERIVES AZOTES. — Les α -diamines ou les α -aminoalcools s'oxydent selon un mécanisme comparable. Une molécule d'éthylène diamine par exemple réduit une molécule d'acide periodique avec formation de 2 molécules de formaldéhyde et 2 molécules d'ammoniac :



Une molécule d'éthanolamine réduit de même 1 molécule d'acide periodique et donne naissance à 2 molécules de formaldéhyde et une molécule d'ammoniac :



Une amine secondaire conduit à une amine primaire. Par exemple, le schéma d'oxydation de l'éphédrine est le suivant :



Il se forme une molécule de benzaldéhyde, une molécule d'acétaldéhyde et une molécule de méthylamine.

DOSAGE DES PRODUITS DE LA RÉACTION. — Il est nécessaire de pouvoir doser d'une part l'acide periodique consommé et, d'autre part, les produits de la réaction, particulièrement l'acide formique et le formaldéhyde. Les réactions d'oxydation ont toujours lieu en présence d'un excès d'oxydant dont on déterminera la quantité qui n'a pas réagi.

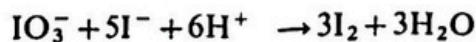
Parallèlement un essai témoin est toujours préparé dans les mêmes conditions, essai qui contient les mêmes réactifs à l'exception de la substance à étudier.

1) *Acide periodique consommé.* — Deux méthodes sont utilisables :

a) *Méthode de Malaprade.* — Le principe a été décrit précédemment. L'acide periodique en milieu acide et en présence d'un excès d'iodure donne une libération d'iode, une molécule d'acide periodique mettant en jeu 8 atomes d'iode :



Une molécule d'acide iodique dans des conditions identiques ne met en jeu que 6 atomes d'iode :



L'iode libéré est dosé par une solution titrée de thiosulfate de sodium.

Des quantités équivalentes de l'essai et du témoin sont traitées dans les mêmes conditions.

Dans l'essai, une partie de l'acide periodique a été réduite, une molécule d'acide periodique fournissant 1 molécule d'acide iodique. La libération d'iode dans cet essai est plus faible que dans le témoin. La différence de quantité de thiosulfate utilisé pour le témoin et pour l'essai est directement fonction de la quantité d'acide periodique réduit.

b) *Méthode de Fleury*. — La principe de cette méthode a été décrit précédemment : en milieu tamponné par les ions bicarbonate, l'acide periodique oxyde les arsénites, avec formation d'acide iodique. Dans les mêmes conditions, l'acide iodique ne réagit pas.

On utilise une méthode en « double retour ».

Après réaction, l'essai et le témoin sont tamponnés par addition d'un excès de solution de carbonate acide de sodium.

Un excès de solution arsénieuse est ajouté en présence d'ions iodure comme catalyseur. Après réaction pendant environ 15 minutes, l'excès d'arsénite est dosé par une solution titrée d'iode.

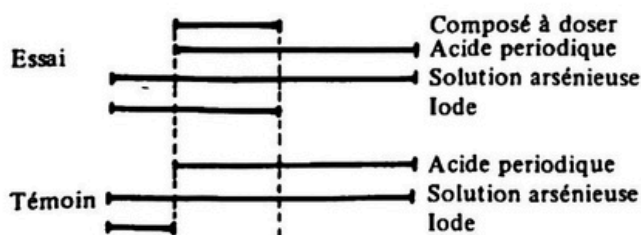


FIGURE 61

La différence entre la quantité d'iode utilisée pour l'essai et pour le témoin est directement fonction de l'acide periodique consommé par la substance à étudier.

Par cette technique, il est inutile de connaître exactement le titre de la solution d'acide periodique et de la solution arsénieuse. Cette méthode est plus précise que la technique de Malaprade.

2) *Acide formique*. — L'acide formique possède peu de réactions spécifiques. On a l'habitude de doser par acidi-alcalimétrie l'acidité apparue. Ce dosage ne peut se faire directement sur la solution oxydée en raison de la force différente des acides periodiques et de l'acide iodique. Les premiers sont en équilibre les uns avec les autres et correspondent à des acidités de force très différentes, le dernier est un monoacide relativement fort.

Il est donc nécessaire de transformer dans l'essai et le témoin, la totalité de l'acide periodique à l'état d'acide iodique. On utilise dans ce but un excès d'éthylène glycol qui réduit l'acide periodique en acide iodique quantitativement

avec libération de formaldéhyde. Ni le formaldéhyde, ni l'excès d'éthylène glycol n'ont de polarité acide : ils ne gênent donc pas.

Dans le témoin, tout l'acide periodique est transformé en acide iodique. Dans l'essai, une partie de l'acide periodique est réduit à l'état d'acide iodique lors de l'oxydation du composé à étudier, et l'excès qui n'a pas réagi est réduit ultérieurement par l'éthylène glycol.

Dans l'essai et le témoin, l'acidité provenant de l'oxydant est donc identique après traitement par l'éthylène glycol. Le dosage s'effectue en deux temps :

- Addition d'éthylène glycol en excès et repos pendant environ 15 minutes.
- Titration de l'acidité par la soude en présence d'indicateur de Tashiri ou de pourpre de bromocrésol.

La différence de quantité de soude consommée par le témoin et l'essai est directement fonction de l'acide formique formé au cours de l'oxydation.

Il faut remarquer que ce dosage ne présente pas de sélectivité et d'autres acides libérés éventuellement seraient également titrés par cette méthode.

3) *Formaldéhyde*. — Les méthodes de dosage du formaldéhyde sont nombreuses :

— *Titrimétrie*. — Le formaldéhyde peut être titré par iodométrie (voir Chapitre Iodométrie — Analyse organique).

— *Gravimétrie*. — Le formaldéhyde ($M = 30,03$) donne un précipité très hydrophobe avec la diméthyl-5,5 cyclohexane dione-1,3 (dimédon). Celui-ci est facilement séparé par filtration, lavé et séché à température inférieure à 50°C ; son point de fusion 191°C est très sensible à la présence d'impuretés.

Le poids moléculaire du précipité étant de 292,38, le coefficient de transformation est particulièrement favorable. La précipitation se fait à pH 4,6 ; elle est totale après 12 heures.

— *Colorimétrie*. — Les techniques colorimétriques nécessitent l'élimination des dérivés oxygénés de l'iode ou la séparation du formaldéhyde.

— L'acide chromotropique (acide naphthalène disulfonique) donne à chaud en milieu sulfurique concentré, une coloration mauve intense.

— La réaction de Hantzsch avec l'acétylacétone et l'ammoniaque peut être utilisée.

— La réaction de Schryver utilise la formation de la phénylhydrazone du formaldéhyde qui est oxydé en formazan par le ferricyanure en milieu fortement chlorhydrique. Il y a apparition d'une intense coloration rouge cerise.

Ces réactions colorées sont très sensibles (Voir t. III, p. 211).

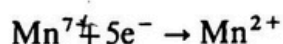
Manganimétrie

Les dosages manganimétriques mettent en jeu le pouvoir oxydant de l'ion permanganique MnO_4^- . La réaction se réalise pratiquement toujours en milieu acide et le sel de potassium est le seul utilisé.

Comme en iodométrie, l'emploi d'un indicateur de fin de réaction est inutile, la coloration rose de la solution de permanganate de potassium étant suffisamment intense.

C'est un oxydant très énergétique (potentiel du système $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$: +1,51 volt à pH : 0). Le permanganate est un oxydant fort vis-à-vis de la plupart des systèmes redox ; il en résulte que la sélectivité de cet oxydant est faible : la plupart des systèmes redox jouent le rôle de réducteurs vis-à-vis du permanganate de potassium.

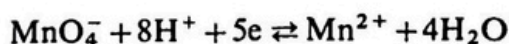
Rôle du pH. — a) Milieu acide. — En milieu acide, la réaction est très bien définie ; l'ion permanganate est réduit à l'état d'ion manganoux avec mise en jeu de 5 électrons :



Mn^{7+} correspondant à l'anhydride permanganique et l'ion manganoux correspondant à l'oxyde manganoux, il y a mise en jeu de 5 atomes d'oxygène :



En réalité, le système redox constitué par le couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ correspond à la réaction d'équilibre :



Le potentiel de ce système dépend de la concentration en proton :

$$\begin{aligned} E &= E_0 + \frac{0,059}{5} \log \frac{|\text{MnO}_4^-| |\text{H}^+|^8}{|\text{Mn}^{2+}|} \\ &= E_0 + \left[\frac{0,059}{5} \log \frac{|\text{MnO}_4^-|}{|\text{Mn}^{2+}|} \right] - \left[\frac{0,059}{5} \times 8 \times \text{pH} \right] \end{aligned}$$

Lorsque les concentrations en formes oxydées et réduites sont égales

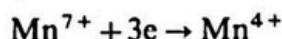
$$|\text{MnO}_4^-| = |\text{Mn}^{2+}|$$

la valeur du potentiel normal apparent est donné par l'expression :

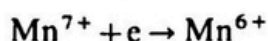
$$E'_0 = E_0 - \frac{0,059}{5} \times 8 \times \text{pH} = E_0 - 0,0944 \text{ pH}$$

Le potentiel normal apparent du système est d'autant plus élevé que le pH est plus bas. L'ion permanganate est un oxydant d'autant plus puissant que l'acidité du milieu est forte.

b) Milieu neutre ou alcalin. — En milieu neutre ou faiblement alcalin, la capacité oxydante est plus faible. En général, l'ion permanganate est réduit à l'état tétravalent avec mise en jeu de 3 électrons :



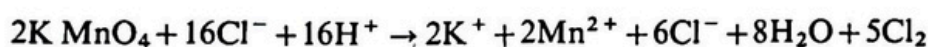
Enfin, en milieu très alcalin l'ion permanganate n'est réduit qu'à l'état d'ion manganate vert et la réaction ne met en jeu qu'un électron :



En milieu neutre ou alcalin, la réaction est moins régulière qu'un milieu acide : l'oxydation s'arrête à des stades variables ; il est alors nécessaire d'utiliser une technique de dosage « en retour ».

Manganimétrie en milieu acide. — Choix de l'acide. — Le choix de l'acide utilisé est primordial.

a) ACIDE CHLORHYDRIQUE. — Cet acide est en principe inutilisable puisque l'ion permanganate peut oxyder les ions chlorure avec libération de chlore gazeux suivant la réaction :



En réalité, l'oxydation des ions chlorure n'apparaît que pour des concentrations élevées en sel et pour une température supérieure à la température du laboratoire. Néanmoins, en raison de cette possible libération de chlore, il faut éviter de doser le chlorure ferreux par manganimétrie, d'autant plus que les ions ferreux catalysent cette réaction. Il est possible de remédier à cet inconvénient en ajoutant des ions manganoux Mn^{2+} qui catalysent l'oxydation de l'ion ferreux, par formation intermédiaire d'ions manganiques Mn^{3+} . L'utilisation de l'acide chlorhydrique est cependant recommandée dans le cas particulier de l'oxydation directe de l'anhydride arsénieux selon la méthode de Bright.

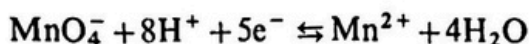
b) ACIDE NITRIQUE. — Les ions nitriques NO_3^- ne gênent pas. Néanmoins, l'acide nitrique commercial contient toujours des ions nitreux NO_2^- ; comme ce dernier anion réduit le permanganate, l'acide nitrique n'est pas utilisé.

c) ACIDE SULFURIQUE ET ACIDE PHOSPHORIQUE. — Ces deux acides sont en général indistinctement utilisés dans tous les dosages manganimétriques.

Solution titrée de permanganate de potassium. — Deux molécules de permanganate correspondent à 5 atomes d'oxygène, ou encore 1 molécule de permanganate met en jeu 5 électrons :



ou



L'équivalent correspond au cinquième de la molécule-gramme

$$E = M/5 = 31,60.$$

On prépare en général des solutions de permanganate 0,1 N.

Le permanganate, bien que livré assez pur dans le commerce, n'est pas utilisé comme étalon. En effet, ce sel se réduit facilement en présence d'impuretés organiques et, de ce fait, le titre des solutions obtenues par pesée directe et dissolution risque d'être inférieur au titre désiré.

✧ **PREPARATION.** — On prépare une solution contenant environ 3,25 g de sel dans de l'eau préalablement bouillie. On conserve la solution dans des flacons soigneusement lavés et on laisse celle-ci reposer pendant quelques jours avant d'en effectuer l'étalonnage. Pendant cette période, les substances organiques sont oxydées et le titre de la solution baisse légèrement. Lorsque toutes les substances organiques sont oxydées, le titre de la solution reste stable. La conservation est satisfaisante à l'abri de la lumière ; celle-ci catalyse la décomposition du permanganate. A l'obscurité, la baisse de titre est de l'ordre de 0,2% en 6 mois, tandis qu'à la lumière diffuse elle peut être de l'ordre de 20% en 1 mois.

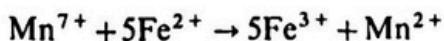
Des précautions essentielles sont à observer lors de la manipulation des solutions de permanganate :

- 1) Ne pas filtrer sur un filtre en matières organiques (papier).
- 2) Eviter le contact avec des substances organiques (utiliser de l'eau fraîchement distillée et des flacons bouchés à l'émeri).
- 3) Conserver la solution à l'obscurité.
- 4) Conserver la solution en milieu neutre.

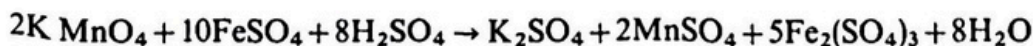
ETALONNAGE. — Il existe deux sortes d'étalons réducteurs :

- Des étalons minéraux (sels ferreux, arsénites).
- Des étalons organiques (acide oxalique et oxalates).

1) *Sels ferreux.* — Cette réaction est basée sur l'oxydation des sels ferreux :



ou



Dans ces conditions, l'équivalent pour les sels ferreux correspond à l'atome-gramme de fer.

Les solutions ferreuses peuvent être préparées de différentes manières.

a) Fer très pur : on utilise du fil de clavecin, fer peu aciéré ne contenant que des traces de carbone. 5,585 g de fil de clavecin sont dissous dans une quantité

suffisante d'acide sulfurique environ 5N. La solution ne doit pas rester au contact de l'air (il est possible d'ajouter une toute petite quantité de carbonate acide de sodium qui donne un dégagement de CO_2 , lequel entraîne l'air contenu dans la solution).

Après dissolution, le volume est complété à 1000 cm^3 à l'aide d'eau distillée bouillie et refroidie.

b) Sulfate ferreux ammoniacal $\text{FeSO}_4, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$ ($M = 392,13$).

Le sel de Mohr est un sulfate double de fer et d'ammonium. 39,21 g de sel sont dissous dans 1000 cm^3 d'eau distillée préalablement bouillie et refroidie pour obtenir une solution 0,1 N.

c) Sulfate double de fer et d'éthylène diamine :



Cet étalon est peu utilisé en France.

Quelle que soit la solution de fer II utilisée, l'étalonnage s'effectue par addition de permanganate à la burette dans la solution de fer ayant préalablement été acidifiée à l'aide d'acide sulfurique. Le point d'équivalence se traduit par la persistance d'une teinte rosée.

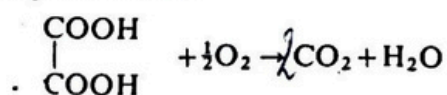
2) *Anhydride arsenieux* (Bright 1937) As_2O_3 ($M = 197,82$). — Cet étalon est également utilisé en halogénimétrie. L'équivalent est égal au quart de la molécule gramme : $E = 197,82/4 = 49,45$.

On opère en milieu fortement chlorhydrique et on ajoute la solution de permanganate à la burette très lentement en agitant soigneusement. On commence le dosage à froid et on termine à une température voisine de 60°C .

Il est possible, pour remplacer le chauffage, de catalyser la réaction par addition d'une goutte d'iodure de potassium ou d'iodate de potassium 0,002 M. Le titrage s'effectue jusqu'à persistance d'une teinte rose.

On peut éventuellement utiliser comme indicateur l'o-phénanthroline ferreuse (voir Cérimétrie).

3) *Acide oxalique et oxalates*. — L'acide oxalique et les oxalates sont oxydés à l'état de gaz carbonique et d'eau :



L'équivalent correspond à la $\frac{1}{2}$ molécule gramme.

On utilise soit l'acide oxalique cristallisé à $2\text{H}_2\text{O}$, ou l'acide anhydre, soit l'oxalate de sodium anhydre, soit le tétraxalate de potassium.

La réaction s'effectue en milieu suffisamment dilué et en présence d'acide sulfurique : elle est lente à démarrer du fait de l'absence de sel manganoux au début de cette réaction. Les sels manganoux catalysent la réaction, il se forme transitoirement des ions manganiques (Mn^{3+}). Il est nécessaire de chauffer au début du dosage, mais ce chauffage doit être modéré (température au plus égale

à 80°C) ; un chauffage à l'ébullition risquerait d'entraîner une destruction de l'acide oxalique par action de l'acide sulfurique avec formation d'oxyde de carbone.

4) *Autre étalon.* — Le ferrocyanure de potassium anhydre qui est régulièrement oxydé à l'état de ferricyanure peut être utilisé.

5) *Iodimétrie.* — La solution de permanganate de potassium oxyde régulièrement en milieu acide les iodures à l'état d'iode. L'iode peut être dosé par une solution titrée de thiosulfate de sodium (voir le chapitre « Iodométrie »).

Applications. — I. CHIMIE ANALYTIQUE MINÉRALE. — *Dosage des sels ferreux.* — Le permanganate de potassium oxyde régulièrement en milieu sulfurique les ions ferreux Fe^{2+} en ions ferriques Fe^{3+} . Les ions chlorure perturbent le dosage en raison de leur possible oxydation en chlore gazeux.

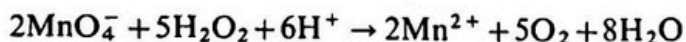
Si la solution à doser contient des chlorures, il est nécessaire d'utiliser le chromate acide de potassium ou le cérium IV comme agent oxydant.

Dosage des sels ferriques. — Il est nécessaire de procéder à une réduction préalable des ions ferriques Fe^{3+} , par les ions stanneux Sn^{2+} , l'amalgame de zinc, l'anhydride sulfureux ou l'acide sulfhydrique.

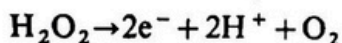
Les ions ferreux Fe^{2+} ainsi formés sont titrés comme précédemment après élimination préalable de l'excès de réducteur.

Dosage des peroxydes. — Les peroxydes en solution acide diluée sont décomposés par le permanganate de potassium avec libération d'oxygène. Cet oxygène provient pour une moitié du peroxyde et pour l'autre moitié du réactif.

En particulier le peroxyde d'hydrogène peut être dosé selon la réaction :



Le peroxyde d'hydrogène se comporte comme réducteur :



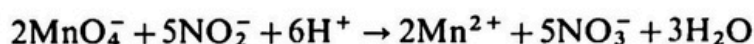
Un équivalent de permanganate de potassium correspond à 17,01 g de peroxyde d'hydrogène ou à 16 g d'oxygène ou encore, à 11,200 litres de ce gaz dans les conditions normales de température et de pression.

Pour que le dosage se réalise dans de bonnes conditions, le titre de la solution de peroxyde d'hydrogène doit être voisin de « 1 volume », la concentration en acide sulfurique doit être environ 1 N. La solution de permanganate de potassium 0,1 N est versée lentement à la burette jusqu'à coloration rose.

Il faut noter que la présence de stabilisateurs organiques (acide benzoïque par exemple) dans l'eau oxygénée peut amener une erreur par excès, ces composés étant oxydés par le réactif titrant.

Le dosage des peroxydes métalliques s'effectue dans des conditions comparables.

Dosage des nitrites. — Les nitrites en milieu acide sont régulièrement oxydés par le permanganate de potassium :



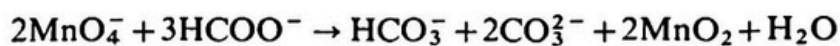
Un équivalent de permanganate de potassium correspond à une demi-mole de nitrite.

La réaction doit avoir lieu à une température voisine de 40°C. En raison de la décomposition facile de l'ion nitrite NO_2^- , il est nécessaire de verser lentement la solution à titrer, à la burette, dans la solution titrée de permanganate préalablement acidifiée par l'acide sulfurique, jusqu'à décoloration de la solution.

II. CHIMIE ANALYTIQUE ORGANIQUE. — L'utilisation directe du permanganate de potassium en chimie analytique organique est très restreinte.

Les ions oxalate sont régulièrement oxydés en milieu acide (voir chapitre étalonnage).

Citons pour mémoire l'oxydation des ions formiate en milieu alcalin avec formation d'ions carbonate :



C'est un des trois exemples où l'équivalent du permanganate de potassium est égal au tiers de la molécule gramme ($M/3$).

Le dosage se fait en retour en présence d'un excès de permanganate de potassium dont la quantité qui n'a pas été réduite est dosée.

Dosage des sucres réducteurs. — L'utilisation indirecte du permanganate de potassium est importante pour le dosage des sucres réducteurs par la méthode de Bertrand. Les sucres réducteurs sont susceptibles de réduire la solution cupro-tartrique avec formation d'oxyde cuivreux. Celui-ci est séparé, lavé et remis en solution sulfurique en présence d'un excès de sulfate ferrique. L'oxyde cuivreux réduit quantitativement les ions ferriques en ions ferreux qui sont dosés par une solution titrée de permanganate de potassium.

1) *Réduction de la liqueur cupro-tartrique.* — La réduction n'étant pas stoechiométrique, les conditions opératoires doivent être bien précisées : la quantité de sucre réducteur doit être comprise entre 10 et 90 mg, dissoute dans 20 cm³ d'eau distillée et additionnée de 20 cm³ de solution de sulfate de cuivre cristallisé à 4% dans l'acide sulfurique 0,1 N et de 20 cm³ de solution de tartrate double de sodium et de potassium à 20% dans la soude 3,75 N.

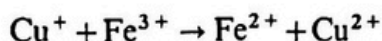
La durée de l'ébullition est fixée à 3 minutes exactement.

2) *Séparation de l'oxyde cuivreux.* — L'oxyde cuivreux formé est séparé et lavé à l'eau distillée bouillie sur un creuset en verre fritté.

En raison de l'oxydation possible par l'air, le précipité doit toujours être maintenu sous une couche d'eau distillée bouillie.

3) *Dissolution de l'oxyde cuivreux.* — L'oxyde cuivreux est dissous dans 20 cm³ d'une solution de sulfate ferrique à 5% dans l'acide sulfurique 4 N.

L'oxyde cuivreux réduit quantitativement une partie des ions ferriques en s'oxydant à l'état cuivrique :



4) *Dosage des ions ferreux Fe²⁺.* — Les ions ferreux Fe²⁺ sont dosés par une solution de permanganate de potassium 0,1 N.

5) *Résultats.* — La quantité de permanganate de potassium utilisé correspond exactement à la quantité de fer ferreux formé, donc à la quantité de cuivre réduit et à la quantité de sucre réducteur présent dans la prise d'essai.

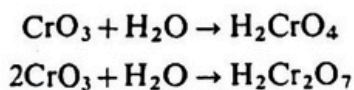
Des tableaux donnent pour chaque sucre (glucose, fructose, lactose, etc.), la correspondance entre la quantité de sucre dans la prise d'essai et, soit la quantité d'oxyde cuivreux formé, soit le volume de solution 0,1 N de permanganate de potassium utilisée. Cette technique est une technique de référence.

Chromimétrie

Les techniques chromimétriques utilisent les propriétés oxydantes du bichromate de potassium K₂Cr₂O₇. Ce sel est utilisé pour doser soit des réducteurs minéraux, soit des composés organiques.

L'anhydride chromique CrO₃ correspond à l'état d'oxydation VI du chrome. Le métal est lié à 3 atomes d'oxygène par une double liaison covalente et deux liaisons semi polaires.

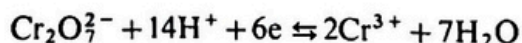
A cet oxyde acide, correspondent divers acides chromiques résultant de l'hydratation plus ou moins importante de la molécule :



Ce dernier n'a jamais été isolé, mais on connaît ses sels dont le plus utilisé est le sel de potassium.

Le bichromate de potassium se présente sous forme de cristaux rouge-orangé, anhydres, préparés dans un grand état de pureté. C'est un excellent étalon. Il se comporte, *uniquement en milieu acide*, comme un oxydant fort.

La réduction d'un ion bichromate correspond à la réaction générale :



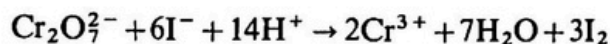
Le potentiel normal apparent du système Cr₂O₇²⁻/Cr³⁺ (ou Cr⁶⁺/Cr³⁺) est fonction du pH. A pH : 0 il est de +1,35 volt.

C'est donc un système comparable au système $\text{Mn}^{7+}/\text{Mn}^{2+}$. Il en résulte que les applications de la chromimétrie sont voisines de celles de la manganimétrie bien que le potentiel redox soit un peu plus faible.

Les solutions de bichromate de potassium présentent une grande stabilité. A la différence du permanganate de potassium (potentiel normal : +1,51 volt), ce réactif (potentiel normal : +1,35 volt) n'oxyde pas les chlorures (potentiel normal : +1,36 volt) : il est donc possible d'effectuer des dosages en présence d'acide chlorhydrique concentré, ou de doser des métaux sous forme de chlorures (cas des sels de fer).

En revanche, le réactif est peu coloré : le bichromate de potassium orangé se réduit en sel de chrome bleu-vert.

Les dosages chromimétriques utilisent en général des méthodes en retour : la substance à oxyder est mise en contact avec un excès d'ions bichromate. La quantité d'oxydant qui n'a pas réagi est dosée par iodométrie en mettant à profit le pouvoir oxydant du bichromate vis-à-vis des iodures : en présence d'un excès d'ions iodure, il y a libération quantitative d'iode, l'iode libéré est dosé par une solution de thiosulfate de sodium :



un ion bichromate libère 6 atomes d'iode soit 6 équivalents.

Indicateurs redox. — L'indicateur le plus couramment utilisé est l'acide p-diphénylamine sulfonique, sous forme de son sel de baryum. Cet indicateur réversible vire de l'incolore (sous forme réduite) au mauve (forme oxydée). Il est recommandé d'ajouter une petite quantité d'acide phosphorique.

En présence de sels de chrome, le virage s'effectue du vert au mauve (la coloration verte est due aux sels de chrome). Il est possible d'utiliser aussi l'acide N-phénylanthranilique, incolore sous forme réduite et pourpre sous forme oxydée.

Solution titrée. — On prépare en général une solution aqueuse 0,1 N. Il suffit de peser exactement 4,903 g de bichromate de potassium ($M = 294,21$) qui sont dissous dans 1000 cm³ d'eau.

Le sel doit être préalablement séché à 140–150°C et pulvérisé.

Au cas où on ne dispose pas d'un échantillon de bichromate de potassium suffisamment pur, il est possible d'étalonner la solution à l'aide d'une solution ferreuse, soit d'une solution d'iodure de potassium (en dosant l'iode libéré par une solution titrée de thiosulfate de sodium).

Applications. — Les applications de la chromimétrie sont voisines de celles de la manganimétrie.

Analyse minérale. — DOSAGES DIRECTS. — On peut en particulier doser le fer ferreux directement soit en présence d'un indicateur redox, soit avec indication

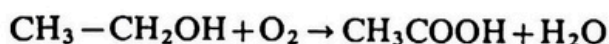
potentiométrique. On acidifie en général avec une petite quantité d'acide phosphorique concentré. Les chlorures n'interfèrent pas.

DOSAGES INDIRECTS. — Une autre application de la chromimétrie consiste à mettre à profit le pouvoir précipitant du bichromate en milieu acétique vis-à-vis de certains ions tels que le plomb et le baryum.

En milieu acétique, on oppose au sel à doser une quantité en excès d'ion bichromate. Après précipitation totale et séparation du précipité l'excès d'ion bichromate est titré en l'opposant à un excès d'iodure de potassium, l'iode libéré étant titré par une solution de thiosulfate de sodium.

Il est également possible de recueillir quantitativement le précipité, et de le laver à l'acétate d'ammonium pour le débarrasser de l'excès de bichromate. Il suffit alors de remettre quantitativement le précipité en solution dans l'acide chlorhydrique environ 5 N et de titrer le bichromate qui était lié aux cations au moyen d'une solution de fer ferreux standardisée (on se met en général en présence d'acide phosphorique et on utilise l'acide diphénylamine-sulfonique comme indicateur).

Analyse organique. — La chromimétrie est spécialement utilisée pour le dosage de l'éthanol. En solution pure et en milieu convenablement acidifié, l'éthanol est oxydé jusqu'au stade acide acétique suivant la réaction :



Il existe deux techniques (en milieu complexe, il est nécessaire de faire une séparation préalable de l'alcool par distillation).

a) **METHODE DE NICLOUX.** — Cette méthode utilise un milieu sulfurique. Pour obtenir l'oxydation à l'état d'acide acétique, la réaction doit s'effectuer en présence d'un excès de bichromate à une température voisine de 45°C.

Lorsque l'oxydation est complète, on refroidit la solution et l'on titre l'excès de bichromate en l'opposant à une quantité de sels ferreux en excès avec titrage de l'excès de sels ferreux par le permanganate (il est nécessaire d'effectuer un essai à blanc).

b) **METHODE DE CORDEBARD.** — Cette technique est plus facile à mettre en oeuvre.

L'oxydation s'effectue par un excès de bichromate en milieu fortement nitrique, à froid. On utilise une solution de bichromate de potassium 0,1 N dans l'acide nitrique concentré. Après oxydation totale (temps de réaction 30 mn), la solution est largement diluée à l'aide d'eau distillée et le dosage de l'excès de bichromate s'effectue par iodimétrie.

Il est nécessaire d'effectuer parallèlement un dosage à blanc.

Un matériel rigoureusement propre doit être utilisé pour éviter toute réduction de réactif par des substances organiques (graisses par exemple).

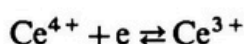
REMARQUE. — La méthode de Cordebard peut être étendue à des acides alcools. L'acide lactique par exemple est oxydé en acide acétique, anhydride carbonique et eau :



Cérimétrie

La cérimétrie repose sur l'utilisation des propriétés oxydantes du cérium tétravalent. Le système redox constitué par le cérium tétravalent et le cérium trivalent a un potentiel normal élevé : + 1,28 à + 1,70 en solution acide fort 1 N, le potentiel variant selon l'acide utilisé.

La réaction générale d'oxydo-réduction :



fait apparaître la mise en jeu d'un électron par atome de cérium. L'équivalent correspond à l'atome-gramme de cérium.

C'est un oxydant fort, comparable au bichromate ou au permanganate. Les avantages des solutions cérriques sont nombreux : remarquable stabilité, faible coloration, standardisation facile. Le pouvoir oxydant se manifeste vis-à-vis de la plupart des substances oxydables par le permanganate de potassium, mais les ions chlorure ne réagissent pas.

Potentiel redox en fonction de la nature de l'acide. — Les sels cérriques ne sont solubles qu'en milieu acide fort, de concentration supérieure à la molarité. En milieu faiblement acide ou neutre, l'hydrolyse entraîne la précipitation. Les potentiels redox ont été mesurés dans différents acides et à des concentrations variables (Smith et Getz).

En milieu nitrique, le potentiel décroît légèrement, quand la normalité acide varie de N à 8 N. Il en est de même pour le milieu sulfurique.

Le potentiel le plus élevé est observé en milieu perchlorique, et le plus bas en milieu chlorhydrique (tableau 21).

TABLEAU 21. — Potentiels normaux mesurés en milieux perchlorique, nitrique, sulfurique et chlorhydrique (d'après Smith et Getz)

Concentration en acide (N)	Potentiels normaux (volts)			
	HClO ₄	HNO ₃	H ₂ SO ₄	HCl
1	1,70	1,61	1,44	1,28
2	1,71	1,62	1,44	—
4	1,75	1,61	1,43	—
6	1,82	—	—	—
8	1,87	1,56	1,42	—

Les variations s'expliquent par le fait que les sels cériques sont en réalité des composés dans lesquels le cérium est complexé sous forme anionique. Les sulfates et nitrates cériammoniques sont les plus connus. En solution sulfurique il existe principalement les complexes tétrasulfato-cérique et trisulfato-cérique :



et



En réalité, même en milieu sulfurique relativement peu concentré (0,5 M) le cérium (IV) est pratiquement en totalité à l'état de complexe tétrasulfato-cérique. Il en résulte que l'augmentation de concentration en acide sulfurique a peu d'effet sur le potentiel redox.

En milieu perchlorique, la présence d'ions perchlorato-cériques est peu vraisemblable. Il se forme des complexes cationiques du type $[\text{Ce}(\text{OH})]^{3+}$, $[\text{Ce}(\text{OH})_2]^{2+}$, $[\text{HO}-\text{Ce}-\text{O}-\text{Ce}-\text{OH}]^{4+}$ et $[\text{Ce}-\text{O}-\text{Ce}-\text{OH}]^{5+}$ dont les concentrations respectives sont en relation avec la concentration en acide perchlorique. Il en résulte une augmentation du potentiel redox en fonction de l'augmentation de concentration en acide. Cependant quel que soit l'ion oxydant, un atome de cérium met en jeu un électron et il est toujours possible de raisonner en appliquant l'équation ionique faisant intervenir les ions cériques et céreux mentionné précédemment.

Solutions titrées. — Préparation. — Les sels de cérium couramment utilisés sont :

— le nitrate céri-ammonique $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ ($M = 548,27$). C'est le sel le plus soluble et le plus facile à purifier. Son degré de pureté peut atteindre 98–99% ;

— le sulfate céri-ammonique $(\text{NH}_4)_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M = 632,57$) ;

— le sulfate cérique anhydre $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ($M = 332,25$).

L'équivalent pour ces trois sels est la molécule-gramme.

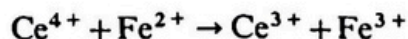
Les solutions 0,1 N sont préparées, soit en milieu sulfurique 1 à 3 M, soit en milieu perchlorique.

La solution s'effectue en général en milieu acide concentré par chauffage puis dilution. Ces solutions sont colorées en jaune orangé.

Étalonnage. — Les sels utilisés pour préparer la solution cérique n'étant pas des étalons, il est nécessaire de titrer la solution préparée.

Il existe comme en manganimétrie deux sortes d'étalons réducteurs utilisables : des étalons minéraux (sels ferreux, arsénites, ferrocyanures) ; des étalons organiques (acide oxalique et oxalate).

1) **SELS FERREUX.** — Les sels ferreux s'oxydent selon la réaction :

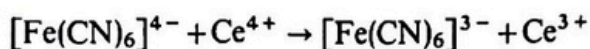


L'oxydation est régulière : les indicateurs utilisables sont notamment l'orthophénanthroline ferreuse (ferroïne).

La détermination par potentiométrie du point d'équivalence est recommandée. Les solutions ferreuses sont les mêmes que celles décrites pour l'étalonnage des solutions de permanganate de potassium.

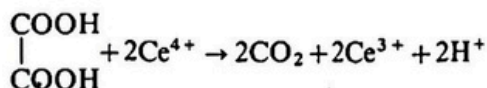
2) ANHYDRIDE ARSÉNIEUX. — On utilise une solution sulfurique d'anhydride arsénieux. La réaction nécessite l'utilisation d'un catalyseur (tétroxyde d'osmium) et l'indicateur est en général la ferroïne.

3) FERROCYANURE DE POTASSIUM. — Le ferrocyanure de potassium $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ est desséché à $100-110^\circ\text{C}$. Le poids moléculaire du sel anhydre est égal à 368,3. L'oxydation a lieu en général en milieu sulfurique 2 M.



L'indicateur habituellement utilisé est l'acide N-phénylanthranilique.

4) ACIDE OXALIQUE ET OXALATE DE SODIUM. — La technique utilisée est identique à celle décrite pour l'étalonnage de la solution de permanganate de potassium :



Le point d'équivalence est généralement déterminé par potentiométrie.

Un autre procédé consiste à utiliser un excès connu de solution cérique et, après oxydation des oxalates pendant 5 minutes à 50° et refroidissement, à titrer l'excès d'oxydant par une solution ferreuse.

Indicateurs. — a) **Indicateurs colorés.** — Les indicateurs utilisables sont identiques à ceux décrits au chapitre chromimétrie : acide para diphénylamine sulfonique, acide N-phénylanthranilique.

La ferroïne ou orthophénanthroline ferreuse est un complexe du fer (voir p. 107).

Lorsque le fer est à l'état ferreux, la coloration est rouge sang intense. Sous l'action d'un excès de réactif cérique, le fer II s'oxyde à l'état de fer III et le complexe ferrique est coloré faiblement en bleu.

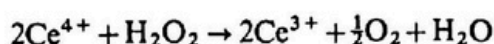
En milieu sulfurique 4M, le potentiel redox est voisin de +0,90 volt alors qu'en milieu 0,1 N il est voisin de +1,10 volt.

b) **Potentiométrie** (voir « Potentiométrie—électrode inattaquable », p. 169).

Applications. — I. **Analyse minérale.** — Les applications de la cérimétrie sont voisines de celles de la manganimétrie en raison du potentiel redox du système mis en jeu.

DOSAGE DES SELS FERREUX. — L'oxydation peut s'effectuer même en présence d'ions chlorure qui ne sont pas oxydés à froid.

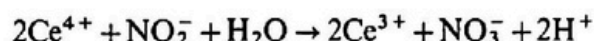
DOSAGE DES PEROXYDES. — Les peroxydes et les persels réagissent d'une manière comparable à celle décrite avec le permanganate de potassium.



La réaction a lieu en milieu acide 0,5 à 3 N, la concentration en peroxyde d'hydrogène doit être faible.

Le dosage des persels, par exemple des persulfates, ne peut être effectué directement étant donnée la lenteur de la réaction, il faut opérer en « retour ».

DOSAGE DES NITRITES. — Le dosage s'effectue en milieu sulfurique 2 M :



II. Analyse organique. — En analyse organique, les sels cérïques peuvent oxyder à froid ou à chaud, les acides (acide lactique, acide pyruvique), les alcools, les aldéhydes, les polyalcools.

Ces oxydations étant généralement lentes, il faut utiliser des techniques « en retour ». A la substance à oxyder est ajouté un excès de solution cérïque. Après un temps de réaction convenable, l'excès d'oxydant est dosé par les ions ferreux.

TABLEAU 22. — Principaux étalons utilisés en oxydi-réductimétrie.

BROMOMÉTRIE :		
Bromate de potassium	K Br O ₃	M = 167,02
IODOMÉTRIE :		
Iodate de potassium	K IO ₃	M = 214,02
Anhydride arsénieux	As ₂ O ₃	M = 197,82
Sulfate d'hydrazine	NH ₂ NH ₂ H ₂ SO ₄	M = 130,13
MANGANIMÉTRIE :		
a) <i>Sels ferreux</i>		
Fer (métal)		M = 55,85
Sulfate ferreux ammoniacal		
	FeSO ₄ (NH ₄) ₂ SO ₄ · 6H ₂ O	M = 392,13
Sulfate double de fer et d'éthylènediamine		
	C ₂ H ₄ (NH ₂) ₂ H ₂ SO ₄ · FeSO ₄ · 4H ₂ O	M = 382,16
b) <i>Acide oxalique et ses sels</i>		
Acide oxalique		M = 126,07
Oxalate de sodium (COO) ₂ Na ₂		M = 134,01
Téroxalate de potassium		
c) <i>Anhydride arsénieux (voir Iodométrie)</i>		
d) <i>Autres étalons : Ferrocyanure de potassium anhydre</i>		
CHROMIMÉTRIE :		
Sels ferreux (voir Manganimétrie)		
CÉRIMÉTRIE :		
Sels ferreux (voir Manganimétrie)		
Anhydride arsénieux (voir Iodométrie)		